

Untersuchung der Pt-katalysierten NH₃-Oxidation unter *operando* Bedingungen und CFD-Simulation



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieurs
(Dr.-Ing.)

Dissertation
von Thomas Heydt

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel
Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J. M. Etzold

Darmstadt 2018

Heydt, Thomas: Untersuchung der Pt-katalysierten NH₃-Oxidation unter *operando* Bedingungen
und CFD-Simulation

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2018

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-75249

Tag der Einreichung: 24.04.2018

Tag der mündlichen Prüfung: 18.06.2018

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

“It doesn't matter how beautiful your theory is, it doesn't matter how smart you are. If it doesn't agree with experiment, it's wrong.”

-Richard P. Feynman 1918-1988

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2014 bis Juni 2018 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel durchgeführt.

Teile der vorliegenden Arbeit sind bereits veröffentlicht oder auf Tagungen präsentiert worden:

Vorträge

T. Heydt, A. Wiser, D. Born, A. Drochner, H. Vogel, M. Votsmeier, *CFD based simulation and experimental study of the N_2O -selectivity in bench scale reactors for the Pt catalysed NH_3 -oxidation*, Kurzvortrag im Rahmen des “YounGeCatS poster workshop reaction engineering”, 49. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 16. März – 18. März 2016, Weimar, Deutschland.

T. Heydt, A. Wiser, D. Born, A. Drochner, H. Vogel, M. Votsmeier, *N_2O -selectivity in Pt catalysed NH_3 -oxidation - An experimental and CFD based approach*, Jahrestreffen Reaktionstechnik mit Mischvorgänge 2016, 2. Mai – 4. Mai 2016, Würzburg, Deutschland.

T. Heydt, A. Wiser, D. Born, A. Drochner, H. Vogel, M. Votsmeier, *An Experimental and CFD Based Study of the Pt-Catalyzed NH_3 -Oxidation in Different Scales*, 2016 AIChE Annual Meeting, 13. November – 18. November 2016, San Francisco, CA, U.S.A.

Poster

T. Heydt, A. Wiser, D. Born, A. Drochner, H. Vogel, M. Votsmeier, *CFD based simulation and experimental study of the N_2O -selectivity in bench scale reactors for the Pt catalysed NH_3 -oxidation*, 49. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 16. März – 18. März 2016, Weimar, Deutschland.

Danksagung

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel danke ich für die interessante und herausfordernde Aufgabenstellung und das entgegengebrachte Vertrauen. Ein besonderer Dank gilt Ihrer persönlichen, kontinuierlichen Betreuung und fachlichen Unterstützung über den gesamten Zeitraum der Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J. M. Etzold danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie die Übernahme und Fortführung des Projektes.

Den Projektträgern *HA Hessen Agentur GmbH* und *Bundesministerium für Wirtschaft und Energie* im Rahmen deren Projekte diese Arbeit entstanden ist, danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit. Mein Dank gilt diesbezüglich auch den Projektpartnern *Umicore AG & Co. KG*, *Thyssenkrupp Industrial Solutions AG (TKIS)* und *Umesoft GmbH*.

Mein besonderer Dank für die wissenschaftliche und persönliche Unterstützung in allen Phasen der Arbeit, den kontinuierlichen Informationsaustausch und vor allem für das entgegengebrachte Vertrauen und die Geduld gilt Herrn Dirk Born (*Umicore*).

Herrn Prof. Dr.-Ing. Alfons Drochner danke ich für unzählige fachliche, aber auch persönliche Gespräche und das stets offene Ohr in jedem Belang. Der Dank gilt auch der freundlichen Durchsicht dieser Arbeit.

Artur Wiser und Michael Haas danke ich für ihre Einführung in die CFD-Simulation und die fortwährende Unterstützung bei meiner Arbeit auf diesem Gebiet.

Des Weiteren gilt mein Dank Miriam Geißler, Charlotte Fritsch und Karolin Hebisch für ihren Fleiß und tatkräftige Unterstützung während ihrer Abschlussarbeiten. Gleiches gilt für Stefan Prosch und Nils Meister während ihrer Studienarbeiten an der Versuchsanlage.

Herrn Marco Schöpp danke ich sowohl für seine sehr gute Arbeit und persönlichen Einsatz im Rahmen seiner Abschluss- und Studienarbeiten als auch für die Unterstützung nach Übergabe des Staffelstabes an ihn. Ich wünsche Dir persönlich eine erfolgreiche, spannende und schöne Zeit in diesem Projekt und eine ebenso gute Unterstützung von allen Beteiligten in Zukunft, wie ich sie erhalten habe.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für die interessante Zeit, ihre Hilfsbereitschaft und gute Zusammenarbeit. Für die Unterstützung in der letzten Phase dieser Arbeit möchte ich Elisabeth Hocke, Stefan Knoche und Niklas Gora danken. Insbesondere möchte ich mich bei Dr.-Ing. Tina Petzold, Dr.-Ing. Christina Mokou und Dr.-Ing. Maurice Heid für die tolle Zeit innerhalb und außerhalb des Arbeitskreises bedanken.

Allen Mitarbeitern der Werkstätten des Fachbereichs Chemie danke ich für die schnelle und zuverlässige Arbeit, ohne die diese Arbeit nicht in dieser Art und Weise möglich gewesen wäre.

Allen Korrekturlesern meiner Arbeit danke ich für die kritische Durchsicht.

Sebastian Sprengart danke ich für die professionelle Unterstützung beim fotografischen Festhalten der Ergebnisse.

Ich danke alle meinen Freunden, die mich über die Jahre begleitet haben und, für ihre Geduld und ihr Verständnis mir und meiner Arbeit gegenüber. Euer Rückhalt und Eure offene Ohren haben mir sehr geholfen.

Mein größter Dank gilt meiner Familie und insbesondere meinen Eltern Ute und Werner Heydt, die mir den Weg bis hierhin überhaupt erst ermöglicht haben. Ihr habt mir immer den nötigen Halt, Liebe und Unterstützung in jeder Form und Lebenslage gegeben. Gleiches gilt für meine Freundin Franziska Sprengart. Ich danke Dir, dass Du immer für mich da gewesen bist und weiterhin bist. Du hast mich durch alle Höhen und Tiefen dieser Arbeit begleitet, mich immer wieder aufgebaut, abgelenkt und den Rücken freigehalten. Du und unsere Familien, ihr seid die Grundpfeiler dieser Arbeit.

Für meine Eltern und Franziska

Inhaltsverzeichnis

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	X
1. EINLEITUNG	1
2. MOTIVATION UND AUFGABENSTELLUNG	3
3. STAND DER WISSENSCHAFT UND TECHNIK	5
3.1. Geschichte und Relevanz der Salpetersäureproduktion	5
3.2. Ostwaldverfahren	9
3.3. Stand der Technik in der Platin katalysierten NH_3 -Oxidation	17
3.4. Ökologische Betrachtung des Ostwaldverfahrens: N_2O -Emission	23
3.5. Wissenschaftliche Aspekte der Ammoniakoxidation	31
3.5.1. Alternative Verfahren und Katalysatorsysteme	31
3.5.2. Mechanistische und kinetische Modelle	34
3.5.3. Oberflächenrestrukturierung von Pt-Katalysatoren	45
3.5.4. Bisherige Versuchsanlagen & Analytik	48
4. EXPERIMENTELLES UND LABORANLAGE	58
4.1. Anforderungen und Grundlage der Auslegung	58
4.2. Anlagenmodule	60
4.2.1. Gasversorgungsmodul	61
4.2.2. Reaktormodul	64
4.2.3. Analytik	71
4.2.4. Abgasnachbereitung	74
4.3. Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik	77
4.4. Sicherheitskonzept	78
4.5. Katalysatoren	80
4.5.1. Netzkatalysatoren	80
4.5.2. Vollkatalysatoren	82
4.6. Ausbaustufen der Versuchsanlage	84
4.6.1. Ausbaustufe 1: 10 mm Reaktor mit FTIR-Analytik	84
4.6.2. Ausbaustufe 2: 30 mm Reaktor mit FTIR-Analytik	86
4.6.3. Ausbaustufe 3: 30 mm Reaktor mit MS-Analytik	87
4.6.4. Ausbaustufe 4: 30 mm Reaktor mit MS-Analytik und Kapillarprobennahme	88
4.7. Durchführung der Messungen an der Versuchsanlage	90
4.8. Berechnungsgrundlagen	92
4.8.1. Berechnungsgrundlagen FTIR	94
4.8.2. Berechnungsgrundlagen QMS	96
4.9. Katalysatorcharakterisierung	98
5. CFD-SIMULATION	99
5.1. Soft- und Hardware	101
5.2. Grundlegende Kinetik und Stoffdaten	102
5.3. Allgemeines Reaktormodell und Randbedingungen	103
5.4. Katalysator-Modelle	106
5.4.1. 10 mm und 30 mm Netzkatalysatoren	106
5.4.2. 30 mm Pt-Vollkatalysator	109

6. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	111
6.1. Experimentelle Ergebnisse Ausbaustufe 1	111
6.1.1. Einfluss der Manteltemperatur	113
6.1.2. Einfluss der Feedgastemperatur	115
6.1.3. Zusammenfassende Betrachtung Ausbaustufe 1	116
6.2. Experimentelle Ergebnisse Ausbaustufe 2	116
6.2.1. Vergleich von Web- und Stricknetzen	118
6.2.2. REM-Untersuchung von Web- und Stricknetzen	119
6.2.3. Zusammenfassung Ausbaustufe 2 und Vergleichbarkeit mit industriellen Anlagen	122
6.3. Experimentelle Ergebnisse Ausbaustufe 3	123
6.3.1. Einfluss der Katalysatorhistorie und Reproduzierbarkeit QMS	125
6.3.2. Einfluss der Versuchsdauer: 15 h Langzeitversuch	128
6.3.3. Zusammenfassende Betrachtung Ausbaustufe 3	129
6.4. Experimentelle Ergebnisse Ausbaustufe 4	129
6.4.1. Einfluss des Reaktionsdrucks	131
6.4.2. Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit	133
6.4.3. Einfluss des Ammoniakvolumenanteils	134
6.4.4. Einfluss der Feedgastemperatur	135
6.4.5. Einfluss der Manteltemperatur	137
6.4.6. Einfluss der Netzanzahl	138
6.4.7. Einfluss des Drahtdurchmessers	140
6.4.8. Variation der An- und Abfahrbedingungen auf das Katalysatorpaket	141
6.4.9. Zusammenfassende Betrachtung Ausbaustufe 4	144
6.5. Vergleich der Analytikmethoden: FTIR & QMS	145
6.6. CFD-Simulation von Netzkatalysatoren	149
6.6.1. Vergleich des 10 und des 30 mm Reaktors: Ein-Netz-Modell	149
6.6.2. Einfluss der Netzausrichtung: Netzpakete	163
6.6.3. Zusammenfassende Betrachtung Netzmodelle in der CFD-Simulation	170
6.7. Vergleich experimenteller Ergebnisse mit der CFD-Simulation für Netzkatalysatoren	171
6.8. Experimentelle und CFD Ergebnisse der Modellkatalysatoren	173
6.8.1. Experimentelle Ergebnisse	173
6.8.2. CFD-Ergebnisse	175
6.8.3. Vergleich von CFD- und experimentellen Ergebnissen	182
6.8.4. Zusammenfassung Modellkatalysatoren	184
6.9. Diskussion der Stickstoffselektivität	185
7. ZUSAMMENFASSUNG	187
8. AUSBLICK	193
9. ANHANG	195
10. LITERATURVERZEICHNIS	228
TABELLENVERZEICHNIS	235
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	238

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AES	Augerelektronenspektroskopie
AVX	<i>Advanced Vector Extensions</i>
BImSchG	Bundes-Immissionsschutzgesetz
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit der Bundesrepublik Deutschland
CAD	<i>Computer-Aided Design</i>
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
CSTR	<i>Continuous Stirred-Tank Reactor</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EDX	<i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i> (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
EELS	<i>Electron energy loss spectroscopy</i> (Elektronenenergieverlustspektroskopie)
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
Fa.	Firma
FFKM	Perfluorkautschuk
FKM	Fluorkautschuk (auch Fluorkarbon-Kautschuk)
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot
FVM	Finite-Volumen-Methode
GC	Gaschromatographie
GESTIS	Gefahrstoffinformationssystem des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung
GWP	<i>Global Warming Potential</i> [Sol2007]
HLR	Hochleistungsrechner
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i>
IFA	Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung
LAN	<i>Local-Area-Network</i>
LEED	<i>Low Energy Electron Diffraction</i>
μ XCT	<i>X-ray computer microtomography</i> (Röntgen-Mikrotomographie)
μ GC	Mikro-Gaschromatographie
MAK	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration
MCT	<i>Mercury-Cadmium-Tellurid</i>
MEM	Rechenknoten auf dem HLR der TU Darmstadt
MEM2	Rechenknoten auf dem HLR der TU Darmstadt
MFC	<i>Mass-Flow-Controller</i>
MS	Massenspektrometer

<i>MSR</i>	Mess-, Steuerungs und Regelungstechnik
<i>NPK</i>	Mehrnährstoff/Volldünger Stickstoff (N), Phosphor (P), Kalium (K)
<i>NSCR</i>	<i>Non-Selective Catalytic Reduction</i>
<i>OPC</i>	<i>Open Platform Communications</i>
<i>PCTFE</i>	Polychlortrifluorethylen
<i>PE</i>	Polyethylen
<i>PFR</i>	<i>Plug-Flow-Reactor</i>
<i>PID</i>	Proportional-Integral-Differential-Regler
<i>PTFE</i>	Polytetrafluorethylen
<i>PLS</i>	Prozessleitsystem
<i>QMS</i>	Quadrupol-Massenspektrometer
<i>REM</i>	Rasterelektronenmikroskop
<i>SCR</i>	<i>Selective Catalytic Reduction</i>
<i>SEM</i>	<i>Scanning-Electron-Microscope</i> (s. auch REM)
<i>SEV</i>	Sekundärelektronenvervielfacher
<i>SFR</i>	<i>Shear-layer Flow Reactor</i>
<i>SIMS</i>	Sekundärionen-Massenspektrometrie
<i>STP</i>	<i>Standard temperature pressure</i> (0 °C, 1 bar abs.)
<i>TA-Luft</i>	Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft
<i>TAP</i>	<i>Temporal Analysis of Products</i>
<i>TDS</i>	Temperaturprogrammierte Desorption
<i>UHV</i>	Ultrahochvakuum
<i>USB</i>	<i>Universal Serial Bus</i>
<i>VE</i>	Vollentsalzt
<i>WDX</i>	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie
<i>XML</i>	<i>Extensible Markup Language</i> (Auszeichnungssprache in der Programmierung)
<i>XPS</i>	<i>X-Ray photoelectron spectroscopy</i> (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)

Formelzeichen

A	Fläche	/ m ²
A_{Kat}	Katalysatoroberfläche	/ m ²
A_{Paket}	Oberfläche eines Netzkatalysatorpakets	/ m ²
A	Ausbeute	/ %
AD	Außendurchmesser	/ mm
$CF_{i,k}$	Kalibrierfaktor der Komponente i auf dem m/z -Verhältnis k	
c_p	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	/ kJ kg ⁻¹ K ⁻¹
d	Durchmesser	/ m
d_{Netz}	Dicke eines Katalysatornetzes	/ m
D	Diffusionskoeffizient	/ m ² s ⁻¹
$D_{i,j}$	Binärer Diffusionskoeffizient der Komponenten i und j	/ m ² s ⁻¹
D_{MS}	Drift-Faktor für die QMS-Messungen	
$\Delta_f H$	Bildungsenthalpie	/ kJ mol ⁻¹
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie	/ kJ mol ⁻¹
$\Delta_f S$	Bildungsentropie	/ J mol ⁻¹ K ⁻¹
e	Spezifische, innere Energie	/ J kg ⁻¹
E_A	Aktivierungsenergie	/ kJ mol ⁻¹
EB	Elementbilanz	
F	Volumen- bzw. Stoffmengenkorrekturfaktor	
\vec{f}	Kraftvektor	/ N
ID	Innendurchmesser	/ mm
k	Turbulente, kinetische Energie im k - ε -Modell	/ J
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	/ mol m ⁻² s ⁻¹
K	Sorptionskoeffizient	
l	Länge	/ m
m	Masse	/ g
M	Molare Masse	/ g mol ⁻¹
m_{Ar}	Steigung der Argon Kalibriergeraden bei QMS-Messungen	/ % (L L ⁻¹) A ⁻¹
m/z	Verhältnis Masse zu Ladung in der QMS	
\dot{n}	Stoffmengenstrom	/ mol s ⁻¹
N	Anzahl	
OEG	Obere Explosionsgrenze	/ % (mol mol ⁻¹)
I_k	Ionenstrom auf dem m/z -Verhältnis k	/ A
I_{ik}	Ionenstrom der Komponente i auf dem m/z -Verhältnis k	/ A
p	Druck	/ bar
p_i	Partialdruck der Komponente i	/ bar

\dot{q}	Spezifischer Wärmestrom	/ W kg ⁻¹
R	Universelle Gaskonstante: 8,31446 Pa m ³ mol ⁻¹ K ⁻¹	
r	Oberflächenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit	/ mol m ⁻² s ⁻¹
S	Selektivität	/ %
s	Massenänderung durch Reaktion in einem Volumenelement	/ kg m ⁻³ s ⁻¹
T	Temperatur	/ °C
t	Zeit	/ s
u	Strömungsgeschwindigkeit	/ m s ⁻¹
UEG	Untere Explosionsgrenze	/ % (mol mol ⁻¹)
\dot{V}	Volumenstrom	/ L min ⁻¹
w	Massenanteil	/ % (g g ⁻¹)
x	Stoffmengenanteil	/ % (mol mol ⁻¹)
x_1, x_2, x_3	Raumrichtungen im kartesischen Koordinatensystem	/ m
X	Umsatz	/ %
z	Ladung	

Griechisch

β	Flächengewicht von Katalysatornetzen	/ g m ⁻²
ε	Porosität	/ %
$\varepsilon_{Turbulenz}$	Dissipationsrate der turbulenten, kinetischen Energie im k - ε -Modell	/ J s ⁻¹
η	Dynamische Viskosität	/ Pa s ⁻¹
θ	Bedeckungsgrad	
λ	Wärmeleitfähigkeit	/ W m ⁻¹ K ⁻¹
ν	Stöchiometrischer Koeffizient	
ξ	Volumenviskosität/Zähigkeitskoeffizient	/ Pa s ⁻¹
ρ	Dichte	/ kg m ⁻³
τ	Verweilzeit	/ s
τ_{ij}	Scher- ($i \neq j$) bzw. Normalspannung ($i = j$)	/ Pa
φ	Volumenanteil	/ % (L L ⁻¹)



1. Einleitung

Salpetersäure ist mit einer Jahresproduktion von 53 Mio. t a⁻¹ (Stand 2000 [Bae2006]) eine der bedeutendsten Grundchemikalien der chemischen Industrie. Diese wird zur Produktion von nitrierten, organischen Zwischenprodukten der chemischen Industrie (z. B. Nitroalkane, Nitroaromaten) oder auch zur Herstellung von Adipinsäure als Ausgangsstoff für die Nylon-Produktion eingesetzt. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Metallurgie zur Trennung und Gewinnung von Reinmetallen. Der Großteil der produzierten Salpetersäure wird jedoch direkt mit Ammoniak zu Ammoniumnitrat umgesetzt, das - neben seiner Verwendung in der Sprengstoffindustrie - hauptsächlich zu Düngemittel verarbeitet wird. Insgesamt 75 – 85 % der produzierten Salpetersäure werden zu Düngemittel weiterverarbeitet [Thi2000].

Der steigende Bedarf an Salpetersäure folgt also nicht zuletzt auch aus dem stetig steigenden Nahrungsbedarf der wachsenden Bevölkerung. Schätzungen zu Folge wird die Weltbevölkerung von derzeit (Stand 2017) 7,40 Mrd. über 7,99 Mrd. im Jahr 2025 auf 9,40 Mrd. in 2050 kontinuierlich steigen und entsprechend auch der Bedarf an Nahrungsmitteln wachsen [Cen2017].

Diesen wachsenden Bedarf deckt nach über einhundert Jahren -die erste Anlage wurde 1906 in Gerthe, Deutschland in Betrieb genommen- immer noch das dreistufige Ostwald-Verfahren als gängigstes großtechnisches Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure [Thi2000]. Mit dem ökonomischen Wachstum geht jedoch auch ein Wachstum der ökologischen Belastung durch dieses Verfahren einher. Die Herstellung des Edukts Ammoniak über das Haber-Bosch-Verfahren ist bereits energetisch aufwendig. Im ersten Schritt des Verfahrens, der katalytischen Ammoniakoxidation zu Stickstoffmonoxid, entsteht treibhauschädliches Lachgas als Nebenprodukt. Stickstoff ist ein weiteres Nebenprodukt. Dieses schädigt die Umwelt nicht direkt, doch die Umsetzung des über den Haber-Bosch-Prozess gewonnenen Ammoniaks in Stickstoff bedeutet einen unnötigen energetischen Aufwand. Ohne weitere Optimierungen werden sowohl die Treibhausgasproduktion als auch die Verschwendung von Energie mit dem steigendem Salpetersäurebedarf wachsen. Gerade bei Verfahren dieser Größenordnung können bereits geringe Optimierungen eine erhebliche Einsparung an Energie und somit eine Reduktion der Umweltbelastung bewirken.

Die Katalyse und im Speziellen das rationale Design von Katalysatoren kann einen Beitrag leisten, um die Bildung von Nebenprodukten zu reduzieren oder völlig zu vermeiden. Auch wenn das Verfahren bereits seit mehr als einhundert Jahren bekannt ist und ständigen Optimierungen unterliegt, basieren diese jedoch zumeist auf empirischen Ansätzen. So zeigte der Wechsel von gewebten Pt-Netzen hin zu gestrickten eine Verbesserung, jedoch fehlt bis heute eine abschließende Erklärung für diesen Befund [Per2003].

Dieser Sachverhalt zeigt, dass es bei dem Verfahren einen Einfluss der Katalysatorgeometrie geben muss. Eine Methode, um einen solchen Einfluss beschreibbar und vorhersagbar zu machen, ist die Nutzung von fluiddynamischen Rechenmethoden (finite Element- bzw. finite Volumenmethoden) in Form von *Computational Fluid Dynamics* (kurz: CFD) kombiniert mit mechanistischen und kinetischen Daten der verwendeten Katalysatoren. Hierdurch kann der Einfluss der Fluidodynamik der Geometrie auf die Kinetik und somit auf die Aktivität und Selektivität eines Katalysators aufgezeigt werden. Das daraus erhaltene Verständnis kann zu einer rational entwickelten Katalysatorgeometrie führen.

Neben diesem primär theoretischen Verständnis ist jedoch auch das Sammeln von experimentellen Daten bzw. die Prüfung der in der Theorie gewonnenen Erkenntnisse unter möglichst prozessnahen Bedingungen entscheidend. Um die wissenschaftlich nötige Flexibilität hinsichtlich z. B.

Prozessparametern zu erhalten, bietet sich ein *Downscaling* des großtechnischen Prozesses auf den Labormaßstab an, ohne dabei von den industriellen Prozessbedingungen wie z. B. Druck und Temperatur abweichen zu müssen. Hinzu kommt das Bedürfnis nach einer umfassenden Online-Analytik, um möglichst alle Komponenten im System zeitgleich quantifizieren und den unmittelbaren Einfluss verschiedener Prozessparameter direkt bestimmen zu können.

In dieser Arbeit wird eine Plattform zur Untersuchung der katalytischen Ammoniakoxidation vorgestellt. Diese besteht aus einer prozessnahen experimentellen Laborapparatur und der theoretischen Beschreibung der Fluidodynamik mit einer Reaktionskinetik mittels CFD-Simulation. Bei der Entwicklung des Versuchsstandes liegt das Hauptaugenmerk, neben den industriellen Bedingungen, auf der Realisierung einer Online-Prozessanalytik. Durch die Nutzung einfacher Modelle in Experiment und Simulation soll der Brückenschlag zwischen beiden Methoden erfolgen und somit einen Beitrag zu einem rationalen Verständnis des Katalysatorsystems leisten.

2. Motivation und Aufgabenstellung

Die Prozessführung der ersten Stufe des Ostwald-Prozesses ist heutzutage zwar hoch optimiert mit NO-Ausbeuten von 95 – 97 % (abhängig vom Verfahrensdruck [Eur2007]), dennoch führt die geringe Selektivität hin zum Lachgas dazu, dass die Salpetersäureproduktion mit einer Emission von 400.000 t a^{-1} die zweitgrößte, nicht natürliche Quelle für N_2O war [Per2003]. Die Freisetzung wird inzwischen durch aufwendige Aufarbeitungsschritte (z. B. SCR) reduziert, die Bildung von N_2O jedoch kaum. Nicht zuletzt aus energetischer Sicht wäre die Vermeidung der Bildung bereits am Katalysator erstrebenswert, was jedoch ein tiefgehendes Verständnis des fluiddynamischen Einflusses, des Massentransports und der Oberflächenreaktionen bedarf.

Heutige Katalysatorsysteme bestehen aus gestrickten Pt-Netzen. Unter anderem für die mechanische Stabilität kommen häufig Pt/Rh-Legierungen mit 5 bis 10 % (g g^{-1}) Rh zum Einsatz. Die Anzahl der Netze variiert mit dem Prozessdruck und kann bis zu 50 Netze bei Hochdruckverfahren betragen [Thi2000]. Die Netzpakete können dabei Netze mit verschiedenen Legierungen, Drahtdurchmessern und Strickmustern enthalten, wodurch ein komplexes, kommerzielles Katalysatorsystem entsteht [Umi2009]. Diese auf empirischen Daten beruhenden Systeme sollen die Selektivität zu NO positiv beeinflussen und den Edelmetallverlust reduzieren, der ebenfalls im Fokus der Verfahrensoptimierung steht.

Abhängig von der Prozessführung (Druck, Gasgeschwindigkeit und die daraus resultierende Prozesstemperatur) limitiert der Platinverlust die Kampagnendauer auf ca. zwölf Monate in Niederdruckanlagen (1 bar) und weniger als drei Monaten in Hochdruckanlagen (8 – 12 bar) [Eur2007]. Es wird heute davon ausgegangen, dass der Austrag über die Gasphase als flüchtiges PtO_2 abläuft, das sich an kalten Anlagenteilen wieder als elementares Platin abscheidet. Edelmetallrückführungssysteme wie Filter oder sog. *Getter*-Netze, aus Pd-Legierungen, sorgen zwar für eine Minimierung des absoluten Verlusts, können jedoch nicht die Auflösung der katalytischen Netze verhindern und somit die Kampagnendauer nicht verlängern.

Zum größten Teil basieren bisherige Optimierungen auf empirischem Wissen und Erfahrungen aus dem industriellen Prozess. Auch wissenschaftlich ist der Prozess gut untersucht, wenngleich diese Untersuchungen bisher zu keinem umfänglichen, rationalen Verständnis des Katalysators geführt haben. Die Gründe hierfür sind vielfältig und sind zumeist direkt oder indirekt mit den harschen Reaktionsbedingungen der Ammoniakoxidation verknüpft.

Viele Arbeiten fokussieren sich auf Modellkatalysatoren (z. B. Einkristalle oder geträgerte Systeme) im Vakuum- oder Ultrahochvakuum- (UHV) Bereich, was der Exothermie und der Geschwindigkeit der Reaktion geschuldet ist [z. B. Bae2005, Imb2007]. Diese Untersuchungen haben eine Vielzahl von mechanistischen und (mikro-)kinetischen Ansätzen hervorgebracht, deren Gültigkeit unter prozessnahen Bedingungen und der damit einhergehenden Stofftransportlimitierung der Reaktion nicht belegt werden konnten. So konnten unter UHV-Bedingungen weder die Bildung von N_2O noch der Einfluss der Restrukturierung der Katalysatoroberfläche (Ursache des Pt-Verlusts) auf die Reaktion beobachtet werden, da beide Phänomene in diesem Druckbereich nicht ablaufen [Bae2005]. Auch der Einfluss der Netzgeometrie wurde in bisherigen Arbeiten nicht berücksichtigt. Der Wechsel von ursprünglich gewebten auf inzwischen gestrickte Netze in der Industrie zeigte diverse Vorteile u. a. auch eine geringere Lachgasselektivität [Per2003]. Die Gründe für diese verbesserte Selektivität sind jedoch noch weitgehend unverstanden.

Ziel dieser Arbeit soll es deshalb sein die Lücke zwischen den bisherigen wissenschaftlichen Arbeiten und dem großtechnischen Prozess zu verringern, indem eine Plattform aus *Computational Fluid Dynamics* (CFD) mit implementierten Kinetiken aus bisherigen Arbeiten und eine laborskalige Anlage zur Untersuchung der Ammoniakoxidation an Pt-Katalysatoren unter möglichst prozessnahen Bedingungen genutzt bzw. entwickelt werden sollen.

Die CFD-Simulation ermöglicht den fluiddynamischen Einfluss auf die Reaktion zu visualisieren und daraus ein Verständnis des geometrischen Einflusses zu erhalten. Dabei berücksichtigt die Methode auch die Massentransportlimitierung an der Katalysatoroberfläche. Durch die Berechnung der orts aufgelösten, lokalen Konzentrationen am Katalysator kann somit der fluiddynamische, geometrische Einfluss auf die Kinetik und somit auf die Performance des Katalysators (X_i , S_i) aufgezeigt werden.

Voraussetzungen hierfür sind die Implementierung einer Katalysatorkinetik in eine Finite-Volumen-Methode sowie der Import bzw. der Aufbau der Katalysatorgeometrien mit Hilfe von *Computer-Aided Design* (CAD) in virtuellen Modellen. Nebenbedingung ist, dass die benötigte Rechenzeit der Modelle in einem vertretbaren Rahmen gehalten wird. Die Nutzung dieser Methode für reale, komplexe Katalysatorsysteme wird in [Wis2018] gezeigt. Hier soll sich auf die Beschreibung von einfachen Modellkatalysatorsystemen beschränkt werden, um z. B. den Einfluss des *Downscaling* von industriellen Anlagen auf den Labormaßstab beschreiben zu können.

Die Nutzung von Modellkatalysatoren zur Reduktion der Komplexität ist ein gängiges Mittel, um ein Grundverständnis über eine katalytische Reaktion zu erhalten [Pri2015]. Im speziellen Fall sind vor allem geometrische Vereinfachungen von Interesse, um den fluiddynamischen Einfluss von der Kinetik trennen zu können.

Zur experimentellen Validierung wird eine laborskalige Anlage benötigt, die die Untersuchung nahe den großtechnischen Bedingungen ermöglicht. Hierzu wird eine Anlage konzipiert, gebaut und kontinuierlich weiterentwickelt, die es ermöglicht sowohl Versuche mit industriellen Netzkatalysatoren als auch mit Modellkatalysatoren in einem weiten Parameterbereich durchzuführen [Hey2013].

Die besondere Herausforderung einer Laboranlage für diesen Prozess liegt auf der Beständigkeit gegen die harschen Versuchsbedingungen und den damit verbunden sicherheitstechnischen Aspekten in Kombination mit der nötigen Flexibilität gegenüber einer industriellen Anlage. Kernstück einer solchen Apparatur stellt die Analytik dar. Diese muss sowohl beständig gegenüber den gegebenen Bedingungen und Medien sein als auch die möglichst schnelle Quantifizierung aller Komponenten des Produktstroms ermöglichen. Im Gegensatz zu bisherigen Arbeiten soll die Analytik als Online-Prozessanalytik realisiert werden, die es erlaubt den Einfluss von Änderungen im Prozess auf das Katalysatorsystem oder im Katalysatorsystem selbst (durch z. B. Oberflächenrestrukturierung) direkt und mit einer schnellen Zeitauflösung zu bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Möglichkeiten und Grenzen der Prozess-FTIR-Spektroskopie und der Prozess-Massenspektrometrie als Analytik für diesen Prozess untersucht und diskutiert.

Mit Hilfe dieser beiden Säulen - CFD-Simulation und laborskaliger Anlage mit einer entsprechenden Online-Analytik - kann die so entstehende Plattform als Ausgangspunkt für ein tiefergehendes Verständnis der katalytischen Ammoniakoxidation an Pt- bzw. Pt-Legierungskatalysatoren dienen.

3. Stand der Wissenschaft und Technik

Der Stand von Wissenschaft und Technik wird zunächst durch die historische Entwicklung der industriellen Salpetersäureproduktion und deren Relevanz dargelegt. Anschließend werden das Ostwaldverfahren und der Teilschritt der Ammoniakoxidation unter industriellen Gesichtspunkten näher betrachtet. Hierbei werden insbesondere Verfahrensparameter und Herausforderungen des Prozesses dargestellt. Folgend wird der Stand des Wissens aus wissenschaftlicher Sicht auf die Ammoniakoxidation aufgezeigt. Aus den gezeigten industriellen und wissenschaftlichen Standpunkten ergeben sich die heutigen Hauptziele für Verfahrensoptimierungen.

3.1. Geschichte und Relevanz der Salpetersäureproduktion

Salpetersäure ist nicht erst seit dem industriellen Zeitalter, sondern schon seit der Zeit der Alchemie bekannt. Ihre Nutzung richtete sich jeweils nach den historischen Begebenheiten.

Erstmals tauchte eine Herstellvorschrift für Salpetersäure im Buch *Liber de inventione veritatis* um 1300 auf, das ursprünglich dem arabischen Autor Jābir ibn Hayyān, dessen Name in Europa zu „Geber“ latinisiert wurde, zugeschrieben wurde. Er beschreibt die Bildung von Salpetersäure durch Erhitzen der Mineralien Vitriol [$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$], Salpeter (KNO_3) und Alaun [$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$] sowie deren Eigenschaft Metalle wie Silber (im Gegensatz zu Gold) zu lösen, was für Jahrhunderte der Hauptnutzen von Salpetersäure bleiben sollte. Inzwischen wird das Buch nicht mehr Geber zugeschrieben, sondern soll europäische Wurzeln mit arabischen Quellen haben. Aus diesem Grund wird es inzwischen einem anonymen Autor „Pseudogeber“ zugeordnet in Anlehnung an Geber [Kar2009].

Im 17. Jahrhundert beschrieb Johann Rudolph Glauber erstmals die heute noch gängige Laborsynthese aus Salpeter und Schwefelsäure [Jan2004]. Dieser Weg wurde später auch als großtechnisches Verfahren bis zur Entwicklung des Ostwaldverfahrens und der dafür nötigen Verfügbarkeit von Ammoniak genutzt. Zunächst führten jedoch Arbeiten von Antoine Laurent de Lavoisier und Henry Cavendish zum Verständnis der chemischen Zusammensetzung von Salpetersäure aus Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff [Smi1988, Sch1861, Mit1953]. Cavendish erzeugte hierbei erstmals Salpetersäure aus den Elementen durch Einfluss von elektrischer Entladung [Sch1861, Mit1953].

Die erste Synthese von Salpetersäure aus Ammoniak gelang Isaac Milner 1788, indem er Ammoniak über verschiedene Mineralien (u. a. Braunstein) in glühenden Gewehrläufen führte und am Ausgang braune Stickoxid-Wolken beobachtete, die, in Wasser eingeleitet, Salpetersäure bildeten [Mit1953, Hun1958].

Der erste Schritt in Richtung katalytisches Verfahren erfolgte jedoch erst rund 50 Jahre später durch den Chemiker und Industriellen Friedrich Kuhlmann 1839, der gasförmigen Ammoniak mit Luftsauerstoff an Platinschwämmen zu Stickoxiden umsetzte [Kuh1839, Mit1953]. Die Nutzung des Verfahrens in der Großtechnik war jedoch zum damaligen Zeitpunkt auf Grund der geringen Verfügbarkeit und somit des hohen Preises von Ammoniak als Rohstoff nicht wirtschaftlich.

Die Produktion von Salpetersäure und der daraus gewonnenen Produkte (zur damaligen Zeit bereits vorrangig Düngemittel und Sprengstoffe) basierte Ende des 19. bzw. Anfang des 20. Jahrhunderts auf der Nutzung von Chilesalpeter (NaNO_3). Der britische Chemiker Sir William Crookes erkannte bereits 1898, dass die Vorkommen und die Verfügbarkeit des Chilesalpeters nicht auf Dauer ausreichen würden, um den Bedarf an Düngemitteln für die wachsende Weltbevölkerung zu sättigen. Er

formulierte dies in einem öffentlichen Warnhinweis als Präsident der *British Association for Advancement of Science* 1898 [Cro1898]. Bereits damals spricht er von einem drohenden Ernährungsproblem „*The Wheat Problem*“, wenn keine chemische Methode zur Fixierung von Stickstoff gefunden wird, um den Chilesalpeter abzulösen [Mit1953, Hun1958]: „*The fixation of atmospheric nitrogen, therefore, is one of the great discoveries awaiting the ingenuity of chemists*“ [Cro1898].

Wilhelm Ostwald war zu dieser Zeit bereits als Professor an der Universität von Leipzig tätig und nahm sich 1901, zusammen mit seinem persönlichen Assistent Dr. Eberhard Brauer, der Thematik an. Erste Versuche mit platinisiertem Asbest verliefen mit wenig Stickoxidausbeute [Hun1958]. Durch Optimierung von Kontaktzeit und dem Platinkontakt selbst gelang es Ostwald wirtschaftlich befriedigende Ausbeuten zu erlangen und entsprechende Patente anzumelden (u. a. [Ost1902]) [Mit1953].

Zu Beginn seiner Arbeiten soll Ostwald keinerlei Kenntnis über Kuhlmanns Arbeiten gehabt haben, was jedoch zu einem Patentstreit bei der Anmeldung seiner ersten Patente führte. Durch den Hinweis auf die Optimierung bezüglich Kontaktzeit im Gegensatz zu Kuhlmann wurden die Patente schließlich angenommen [Mit1953].

Nach der Umsetzung des Verfahrens in einer Laboranlage mit drei Reaktoren in 1904 wurden die Planungen für eine erste große Anlage bei der Gewerkschaft Lothringen in Gerthe bei Bochum begonnen und der Bau im Mai 1906 abgeschlossen. Diese konnte 300 kg Salpetersäure pro Tag produzieren. Hierbei kam ein Platinkatalysator zum Einsatz, der, wie eine Art Wellpappe, aufgerollt im Reaktor fixiert war. Die erfolgreiche Umsetzung führte zu einer größeren Anlage, die 1908 in Betrieb genommen wurde und bereits 3 t d^{-1} Salpetersäure (53 % (L L^{-1})) produzieren konnte [Hun1958].

Nachteil des damaligen Katalysatordesigns war die vergleichsweise kurze Kampagnendauer von vier bis sechs Wochen auf Grund von Platinaustrag. Diesem Problem nahm sich Dr. Karl Kaiser der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg an und patentierte 1909 ein Verfahren, dass die getrennte Vorheizung der Luft auf 300–400 °C und die Nutzung von Platinnetzen beschreibt [Kai1909]. Er nutzte bereits Netze mit einem Drahtdurchmesser von $60 \mu\text{m}$ und 1050 Maschen pro cm^2 , was für lange Zeit den Standard in Industrie darstellte [Hun1958].

Parallel zu diesen Entwicklungen kam ein zweites Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure auf. Bei diesem von den beiden Norwegern Kristian Birkeland und Sam Eyde entwickelten und nach ihnen benannten Birkeland-Eyde-Verfahren werden die Stickoxide durch Umsetzung von elementarem Stickstoff und Sauerstoff aus der Luft im elektrischen Lichtbogen bei Atmosphärendruck gewonnen [Bir1906, Eyd1909]. Auch hier wurde das Verfahren nicht direkt von den Namensgebern erfunden – Cavendish und Priestley hatten bereits die Beobachtung gemacht, dass Stickstoff mit Sauerstoff im elektrischen Bogen umgesetzt werden kann-, sondern lediglich optimiert und für die Großtechnik zugänglich gemacht. Im Fokus dieses Verfahrens stand ebenfalls die Produktion von Nitraten für die Düngemittelindustrie [Eyd1909]. Nachteil des Verfahrens ist der immense Energieverbrauch in Form von Strom. Dieser stand den beiden Entwicklern in Norwegen durch die Nutzung von Wasserkraft zwar ausreichend und günstig zur Verfügung, verhinderte jedoch, dass sich das Verfahren gegen den Ostwald-Prozess durchsetzen konnte. Heute steht das Verfahren erneut im Fokus von Forschung und Entwicklung (s. Kapitel 3.5.1.).

Ein alternatives Katalysatorkonzept wurde 1907 von Adolph Frank und Nikodem Caro patentiert. Diese setzten Ammoniak an Thoriumoxid bzw. Mischungen aus Thoriumoxid mit Oxiden anderer seltenen Erden bereits bei 150 bis 200 °C zu 90 % zu Stickoxiden um [Fra1907]. Den nötigen Ammoniak

bezogen sie aus dem nach ihnen benannten Frank-Caro-Verfahren (auch: Cyanamid-Verfahren) zur Herstellung von Calciumcyanamid aus der Umsetzung von Calciumcarbid mit Luftstickstoff (Gleichung 3.01) bei hohen Temperaturen [Car1895]. Das Calciumcyanamid (später auch als *Kalkstickstoffdünger* bekannt) wurde durch Hydrolyse nach Gleichung 3.02 zu Ammoniak und Calciumcarbonat umgesetzt. Allerdings fand das Verfahren keine Anwendung, da der Katalysator bereits nach kurzer Zeit sinterte und somit undurchlässig wurde [Mit1953, Hun1958].



Franks Sohn, Albert Frank, führte mit Caro bei der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau A.G. (BAMAG) die Forschungen zur Ammoniakoxidation fort. Diesen Arbeiten liegt das Ostwald-Verfahren mit Platinnetzen, wie sie zuvor von Kaiser genutzt wurden, zu Grunde. Allerdings wurde hierbei nicht primär die Salpetersäureproduktion in den Fokus gerückt, sondern die Produktion von Stickoxiden für den Bleikammerprozess zur Herstellung von Schwefelsäure [Hun1958, Mit1953]. Es entstanden diverse Patente, die u. a. die elektrische Heizung der Katalysatornetze beinhalten [Hun1958].

Der Erfolg des Ostwald-Verfahrens hing und hängt entscheidend von der großtechnischen Verfügbarkeit des Rohstoffes Ammoniak ab. Erst durch das Haber-Bosch-Verfahren wurde eine verhältnismäßig kostengünstige Massenproduktion von Ammoniak zu Beginn des 20. Jahrhunderts ermöglicht. Nach einer Entwicklungszeit von nur neun Jahren von den ersten Arbeiten Fritz Habers 1904 und der Inbetriebnahme der ersten Anlage für zunächst 20 t d⁻¹ Ammoniak in 1913 auf dem Gelände der BASF in Ludwigshafen/Oppau wurde das komplette Verfahren und der heute noch gängige, eisenbasierte Katalysator entwickelt [App2000, Her1965]. Neben Haber waren für die Umsetzung Carl Bosch und Alwin Mittasch federführend. Mittasch führte auf der Suche nach dem optimalen Katalysator allein bis 1911 mehr als 6500 Versuche und bis zum Abschluss der Arbeiten 1922 insgesamt 22.000 Tests durch, wobei er nahezu das ganze Periodensystem nutzte [App2000].

Direkt nach erfolgreicher Umsetzung der Ammoniakgewinnung wurden Bestrebungen der BASF zur Ammoniakoxidation nach Ostwald zur Gewinnung von Nitraten umgesetzt. Zu dieser Zeit, mit dem Ausbruch des ersten Weltkrieges 1914, änderte sich jedoch der Fokus von der Düngemittelherstellung hin zur Munitionsproduktion und die Nitratherstellung wurde zu einem wichtigen militärischen Faktor. Durch die Kriegshandlungen war Deutschland schnell von der Versorgung mit Chilesalpeter abgeschnitten. Hieraus resultierte, dass Carl Bosch vor der Obersten Heeresleitung im Frühjahr 1915 das sog. „Salpeterversprechen“ abgab. Hierdurch erreichte Bosch, dass der Staat eine Mindestabnahmemenge an Nitraten garantierte und eine entsprechende Menge an Geld zum Aufbau von Anlagen zur Verfügung stellte. Wenige Monate später, im April 1915, wurden bereits 1000 t pro Monat Salpeter produziert [Her1965].

Im Gegensatz zum Ostwald-Verfahren kam beim BASF-Verfahren jedoch kein Platin, sondern ein Eisen-Wismut-Katalysator zum Einsatz, der durch ein ähnlich aufwendiges Testverfahren wie der Eisenkatalysator der Ammoniakherstellung gefunden wurde. Grund hierfür war die geringe Verfügbarkeit von Platin zu Kriegszeiten und der damals noch hohe Platinaustrag im Verfahren nach Ostwald. Diverse Firmen wie die Bayer & Co. in Leverkusen bauten und arbeiteten zu dieser Zeit in Lizenz nach dem BASF-Verfahren [Mit1953].

Der weltweite Durchbruch der Platinnetz-katalysatoren erfolgte erst mit einem Patent der amerikanischen Firma Du Pont von 1928. Hierbei wird der Zusatz von Rhodium von 2 – 50 % (g g⁻¹)

beschrieben, wodurch zum einen ein Umsatz von bis zu 99 % Ammoniak erreicht wurde und zum anderen der Katalysatoraustrag um bis zu 50 % bei Temperaturen über 850 °C reduziert werden konnte [duP1928, Mit1953].

In der Folgezeit des zweiten Weltkrieges und bis heute etablierte sich das Ostwald-Verfahren zum großtechnisch nahezu ausschließlich genutzten Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure. Im Fokus vieler Arbeiten blieben und bleiben bis heute der Katalysator und dessen möglicher Ersatz durch edelmetallfreie Varianten. Insbesondere Metalloxide (Übersichten siehe z. B. [Hol1967] o. [Per2003]) werden immer wieder als Alternativen vorgeschlagen. Deren Nachteile (abhängig vom Katalysatorsystem) sind insbesondere die geringere Lebensdauer und höhere Druckverluste, wohingegen die geringeren Produktionskosten den größten Vorteil darstellen. Heute untersuchte Systeme basieren z. B. auf Perovskit- und Spinell-Strukturen aus Co, Fe, Bi, Mn, Cr und Ni [z. B. Bli1963, Sad2000, Per2003, Pin2016] (s. auch Kapitel 3.2.1).

An der primären Nutzung der Salpetersäure in der Düngemittelindustrie hat sich seit den Arbeiten von Ostwald, mit Ausnahme der vorrangigen Nutzung für die Sprengstoffindustrie während des ersten und des zweiten Weltkrieges, nichts geändert. Justus Liebig erkannte den Nutzen von Stickstoff (und Phosphat) für das Pflanzenwachstum bereits Mitte des 19. Jahrhunderts und veröffentlichte Studien über die Wirkung von Mineraldüngern [Lie1843, Hab1928]. Die Bedeutung von fixiertem Stickstoff wuchs (in Form von Ammoniak und/oder Salpetersäure) zunehmend mit dem Wachstum der Bevölkerung. Heute werden rund 80 % der produzierten Salpetersäure zur Herstellung von Düngemitteln genutzt [Thy2017]. Da mit einem weiteren kontinuierlichen Wachstum der Weltbevölkerung von derzeit (Stand 2017) 7,40 Mrd. über 7,99 Mrd. im Jahr 2025 auf 9,40 Mrd. in 2050 gerechnet wird, wird der Bedarf an Düngemitteln für die Agrarwirtschaft mit Sicherheit ebenfalls wachsen [Cen2017].

Weitere wichtige Produkte aus Salpetersäure stellen nitrierte organische Substanzen wie Dinitrotoluol bzw. Nitrobenzol als Ausgangsstoffe für Polyurethane dar. Außerdem sind die großtechnisch relevanten Vorläufer von Polyamiden Adipinsäure (oxidative Ringöffnung von Cyclohexanol o. Cyclohexen mit Salpetersäure) und Caprolactam (Reaktion von Hydroxylamin mit Cyclohexanon und anschließende Beckmann-Umlagerung) von der Salpetersäureproduktion abhängig. Ein kleinerer Teil wird in der Herstellung von Sprengstoffen und der Metallurgie verwendet. Abbildung 3.1 zeigt eine Übersicht des Produktbaumes ausgehend von Salpetersäure mit den wichtigsten Erzeugnissen.

Allein in Europa wurden 2003 ca. 16,6 Mio. Tonnen Salpetersäure produziert. Dafür existierten allein in den 25 EU-Staaten, Norwegen und der Schweiz im Jahr 2006 etwa 100 Anlagen mit einer Kapazität von 150 – 2500 t d⁻¹ [Eur2007]. Die weltweite Jahresproduktion beträgt zwischen 53 Mio. t a⁻¹ (Stand 2000 [Bae2006]) und 60 Mio. t a⁻¹ [Thy2017].

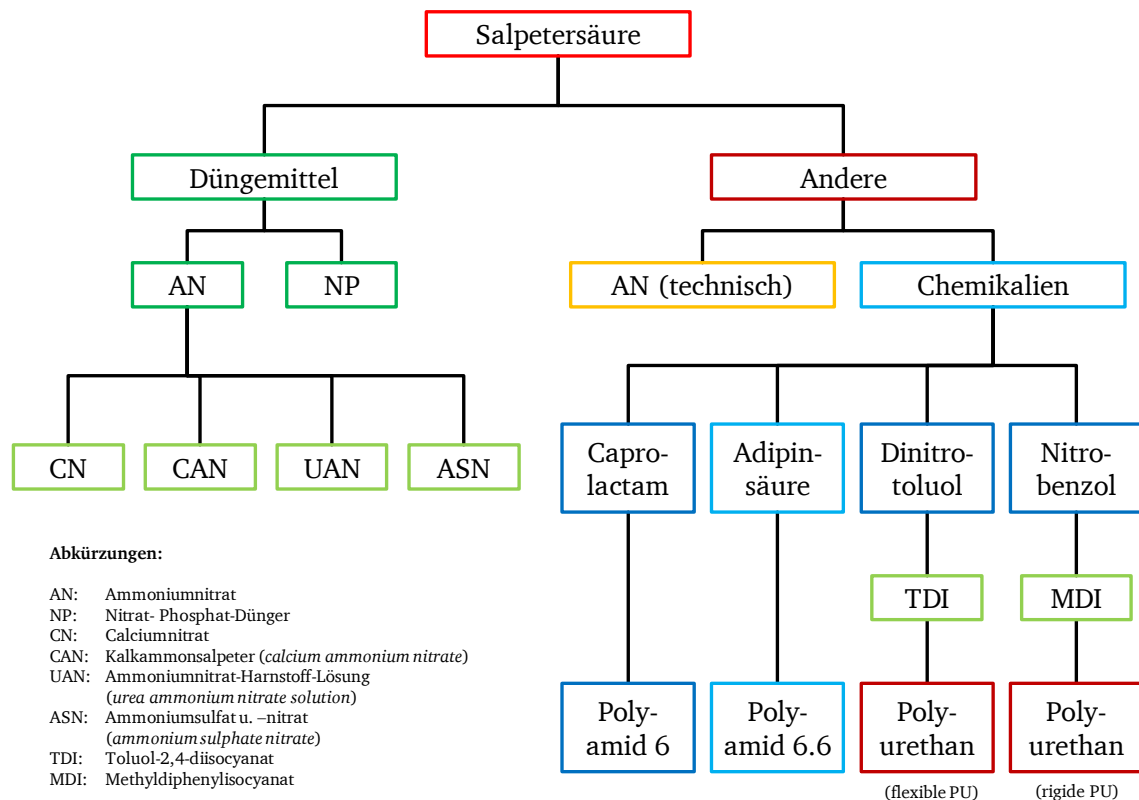


Abbildung 3.1: Produktbaum ausgehend von Salpetersäure nach [Thy2017].

3.2. Ostwaldverfahren

Das Ostwald-Verfahren bestand und besteht seit Erfindung bis heute aus drei grundlegenden Verfahrensschritten, die in einem vereinfachten Blockfließbild in Abbildung 3.2 dargestellt sind.

Die zu Grunde liegenden chemischen Reaktionen - ohne die Betrachtung von möglichen Nebenreaktionen - sind in den Gleichungen 3.03 bis 3.05 aufgeführt:



Dabei verläuft die Oxidation von Ammoniak katalytisch an Pt- bzw. Pt-Legierungskatalysatoren, die in Form von Netzen eingesetzt werden. Die folgende Oxidation von NO zu NO₂ bzw. dem entsprechenden Dimer N₂O₄ unter Zugabe von frischem Luftsauerstoff ist eine homogene Gasphasenreaktion. Die abschließende reaktive Absorption von NO₂ in Wasser zur Salpetersäure ist eine Disproportionierungsreaktion bei der NO als Koppelprodukt entsteht, das durch Sauerstoff wieder zu NO₂ oxidiert wird.

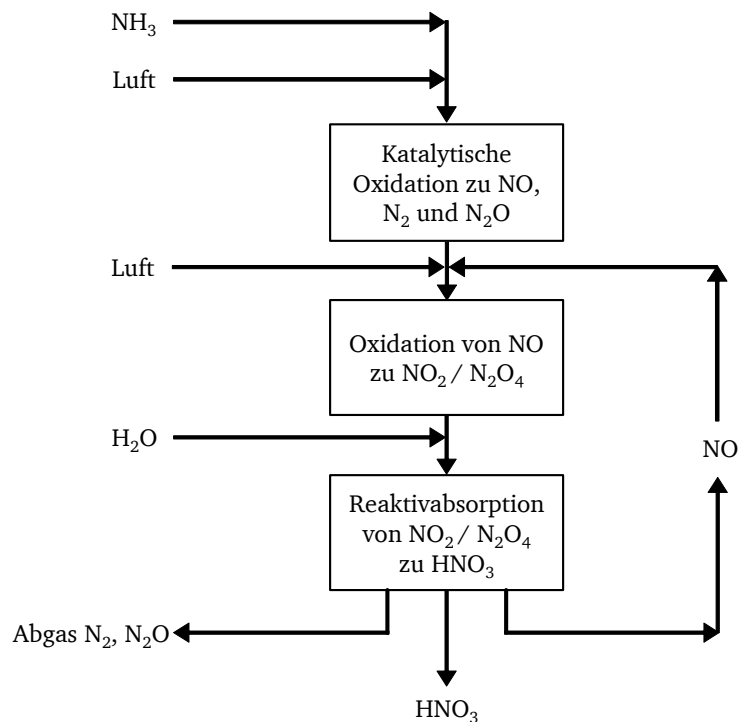


Abbildung 3.2: Schematisches Blockfließbild der drei Verfahrensschritte des Ostwald-Verfahrens modifiziert nach [Thi2000].

Heutige Anlagen können prinzipiell in zwei verschiedene Varianten unterteilt werden. Diese unterscheiden sich in ihren Druckbedingungen in der ersten (katalytischen Ammoniakoxidation) und zweiten/dritten (Folgeoxidation von NO zu NO₂, reaktiven Absorption) Verfahrensstufe. Dabei können die Verfahrensschritte bei gleichem Druck (*mono-pressure*) oder unterschiedlichem Druck (*dual-pressure*) durchgeführt werden. Im *dual-pressure*-Prozess wird die Folgeoxidation von NO zu NO₂ und die reaktive Absorption bei einem höheren Druck als die Ammoniakoxidation ausgeführt. Je nach Druckbereich wird in Nieder- bzw. Atmosphären-, Mittel- und Hochdruck-Verfahren unterschieden. Gängige Prozessvarianten und zugehörige Drücke sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

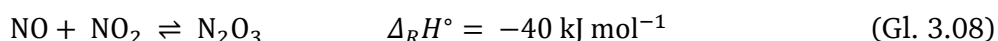
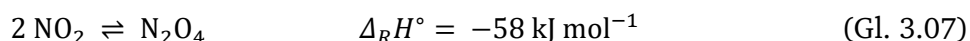
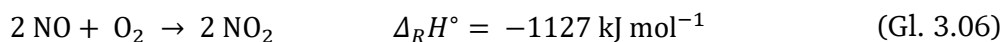
Tabelle 3.1: Heutige Prozessvarianten des Ostwald-Verfahrens und Druckbereiche nach [Thi2000].

Prozessvariante	Druckbereich	Verfahrensdruck / bar	
		Oxidation	Absorption
<i>Mono-pressure</i>	niedrig	1,0 – 2,2	
<i>Mono-pressure</i>	mittel	2,3 – 6,0	
<i>Mono-pressure</i>	hoch	7,0 – 11,0	
<i>Dual-pressure</i>	niedrig/mittel	1,0	2,3 – 6,0
<i>Dual-pressure</i>	mittel/hoch	4,0 – 6,0	9,0 – 14,0

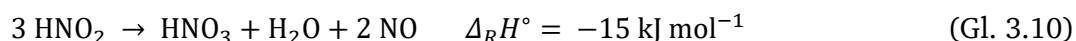
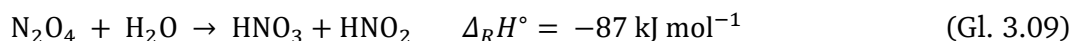
Der Einfluss des Druckes auf die katalytische Oxidation sowie der Stand der Technik zu dieser, werden in Kapitel 3.3. erläutert. Zusammenfassend führt ein höherer Druck zu einem höheren Edelmetallverlust und niedrigerer NO-Ausbeute, wohingegen die Raum-Zeit-Ausbeute deutlich erhöht wird.

Der Einfluss auf die beiden nachfolgenden Verfahrensschritte kann anhand der Reaktionen der Folgeoxidation von NO und der anschließenden reaktiven Absorption nach [Thi2000] diskutiert werden. Die Reaktionen sind in den Gleichungen 3.06 bis 3.10 dargestellt.

Folgeoxidation von NO in der Gasphase:



Reaktive Absorption in Wasser:



Die Folgeoxidation ist eine exotherme, rein in der Gasphase verlaufende Reaktion, die bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken favorisiert wird. Hinzu kommt, dass für die Reaktion von NO mit Sauerstoff die Besonderheit einer negativen Aktivierungsenergie vorliegt, was auf einen zusammengesetzten Reaktionsmechanismus schließen lässt. Dieser, zunächst rein experimentell erhaltene, Sachverhalt ist seit den ersten mechanistisch/kinetischen Arbeiten von Bodenstein [Bod1922] immer wieder Gegenstand von wissenschaftlichen Arbeiten (z. B. [Olb1985, Zak2011]) gewesen. Praktisch bedeutet dies eine Favorisierung von niedrigen Temperaturen, weshalb das Produktgemisch nach der katalytischen Oxidation heruntergekühlt wird. Die Druckabhängigkeit folgt nach Le Chatelier, wodurch der höhere Druck die Bildung der geringeren Teilchenzahl bei der Reaktion von NO mit Sauerstoff zu Stickstoffdioxid begünstigt. Zudem können so in den nachgeschalteten Gleichgewichten N_2O_4 (nach Gl. 3.07) und N_2O_3 (nach Gl. 3.08) gebildet werden, die zu einer weiteren Reduktion der Teilchenzahl führen.

Die dargestellten Gleichungen 3.09 und 3.10 zur reaktiven Absorption von Distickstofftetroxid mit Wasser zur Salpetersäure bzw. die Disproportionierung der als Koppelprodukt entstehenden salpetrigen Säure zu Salpetersäure und NO beschreiben die komplexen Vorgänge nur global.

Ein ausführlicheres Modell, basierend auf einem Zweifilmmodell für die Diffusionsvorgänge bei der Absorption, publizierten Hoftyzer und Kwantes 1972 [Hof1972]. Das nicht-stöchiometrische Schema ist in Abbildung 3.3 (nach [Thi2000]) dargestellt. An der Grenzfläche vorliegende Intermediate sind mit einem * gekennzeichnet.

In der Praxis finden der Schritt der Folgeoxidation und der Absorption zusammen in der Absorptionskolonne statt. Hierzu werden zumeist Bodenkolonnen genutzt, um einen möglichst großen Gasphasenraum für die Folgeoxidation zu schaffen [Thi2000]. Das als Koppelprodukt der Disproportionierung gebildete NO kann somit in der Gasphase der Bodenkolonne erneut zu NO_2 oxidiert werden und steht der reaktiven Absorption erneut zur Verfügung.

Zusammenfassend folgt für den zweiten und dritten Verfahrensschritt, dass ein höherer Druck bei niedrigen Temperaturen favorisiert ist, um eine möglichst große Ausbeute an Salpetersäure zu erhalten. Aus diesem Grund kommen heute *mono-pressure*-Anlagen im Niederdruckbereich kaum noch zur Anwendung, da die Effizienz in der Absorption zu gering ist.

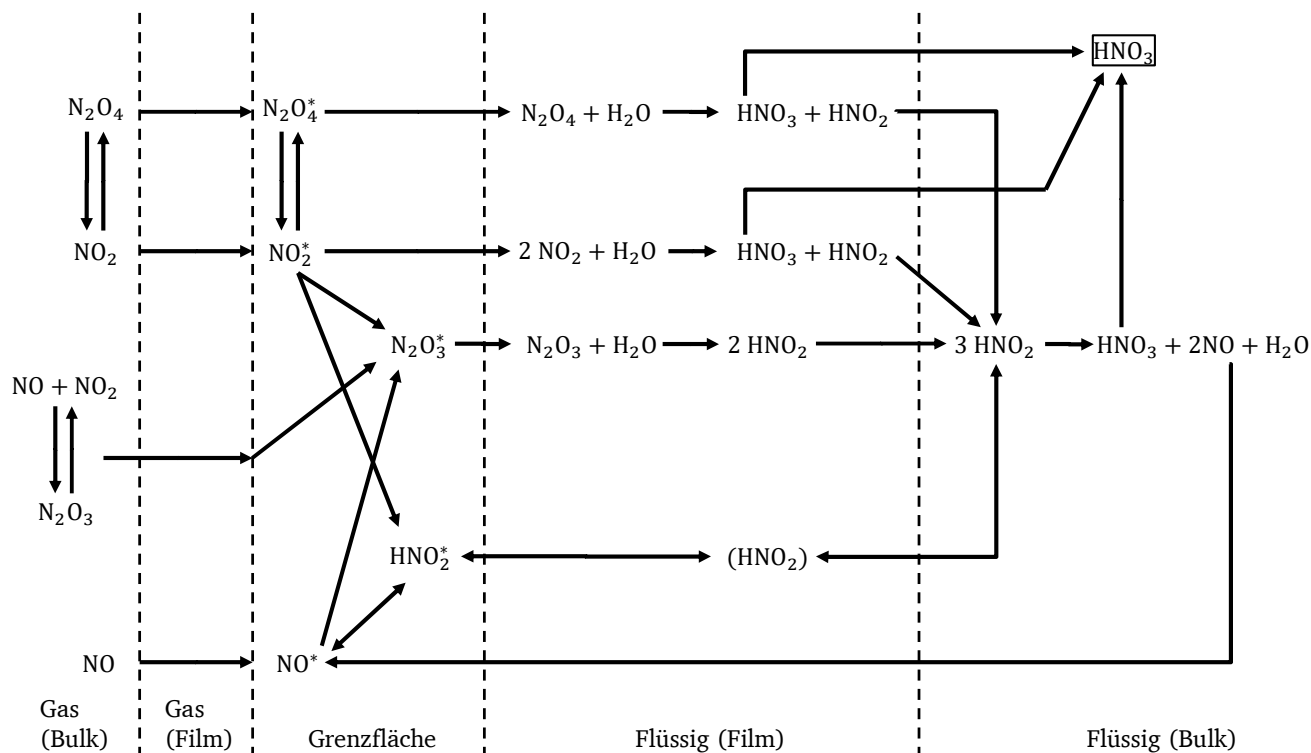


Abbildung 3.3: Nicht-stöchiometrisches Reaktionsschema der reaktiven Absorption von NO_x in Wasser nach [Hof1972] aus [Thi2000].

Die Auslegung neuer Anlagen hängt entscheidend vom Standort und Kapazität der Anlage ab. *Dual-pressure*-Anlagen haben höhere Investitionskosten auf Grund der zusätzlichen Kompressionsstufe. Die Vorteile dieser Anlagen sind:

- Effizienz: Durch höheren Durchsatz im Oxidationsschritt und die größere Ausbeute an Salpetersäure im Absorptionsschritt
- Geringere Umweltbelastung: Durch einen geringeren Anteil an Stickoxiden im Abgas

Die Mittel/Hoch-Druck-Variante ist aus diesen Gründen heute die bevorzugte für neue Anlagen. Diese ist auf Grund der stringenteren Umweltauflagen und der vergleichsweise hohen Energiekosten, die sich in den Kosten für die energieintensive Herstellung des Edukts Ammoniak niederschlagen, vor allem in Europa verbreitet [Thi2000, Thy2017].

Mono-pressure-Hochdruckanlagen hingegen sind in Regionen mit niedrigen Energie- und Rohstoffkosten anzutreffen, wie z. B. in Nordamerika. Hierbei werden geringere Ausbeuten bzw. ein größerer Energieaufwand für höhere Drücke in der ersten Verfahrensstufe zu Gunsten einer kostengünstigeren Anlagenkonstruktion akzeptiert. Kleinere Anlagen dieses Typs werden jedoch auch heute noch in Europa gebaut. Auch hier geht der Trend zu höheren Drücken auf Grund des Durchsatzes und der besseren Absorptionseffizienz [Thi2000, Eur2007].

Neben der Unterscheidung in verschiedene Drücke bzw. Druckbereiche, werden die Anlagen zusätzlich nach der Konzentration der produzierten Salpetersäure unterschieden. Dabei wird der Prozess bis zu einem Massenanteil von 68,4 % (g g^{-1}) HNO_3 im Produkt als „*Weak Acid Process*“ und darüber als „*Concentrated Acid Process*“ (auch HOKO für hochkonzentriert) bezeichnet. 68,4 % (g g^{-1}) HNO_3 stellt das Azeotrop von HNO_3 in Wasser bei Atmosphärendruck dar. Am geläufigsten ist der *Weak Acid Process*, da die erreichten Konzentrationen für die Produktion von Düngemitteln (80 % der

Gesamtproduktion von HNO_3) ausreichend sind. Spezialanwendungen, insbesondere in der Nitrierung von organischen Stoffen, benötigen jedoch Konzentrationen von 98 – 100 % (g g^{-1}) HNO_3 [Thi2000].

Für die Herstellung von schwachen Säuren sind heute meist *Mono-pressure*-Anlagen im Mittel- und Hochdruckbereich sowie *Dual-pressure*-Anlagen mit der Oxidation im Mitteldruck- und der Absorption im Hochdruckbereich im Einsatz [Thi2000, Eur2007]. Die Abbildungen 3.4 und 3.5 zeigen beispielhafte Fließbilder einer *Mono-pressure*-Anlage im Mitteldruckbereich und einer *Dual-pressure*-Anlage für den Mittel- bzw. Hochdruckbereich. Tabelle 3.3 vergleicht den Rohstoff- und Energiebedarf dieser Anlagentypen pro Tonne 100 %iger HNO_3 (g g^{-1}) nach „Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids and Fertilisers“ der Europäischen Union [Eur2007]. Hierin zeigen sich die energetischen Vorteile und die Rohstoffeffizienz von *Dual-pressure*-Anlagen im Vergleich zu *Mono-pressure*-Anlagen, die bereits angesprochen wurden.

Beide Fließbilder zeigen, dass der Prozess auch hinsichtlich der Energierückführung weitgehend optimiert ist. Die anfallende Reaktionswärme wird sowohl zum Heizen von Stoffströmen als auch, durch den Einsatz von Turbinen, in mechanische Energie umgewandelt. Letztere wird zum Betrieb der Verdichter genutzt. Dies ist insbesondere für den *Dual-pressure*-Prozess von wirtschaftlicher Bedeutung, da hierdurch Energiekosten für die notwendige zweite Druckstufe eingespart werden können. Im Falle der *Mono-pressure*-Mitteldruckanlage ist ein katalytisches System zur Abgasnachbehandlung im Fließbild gezeigt. Diese Systeme werden in 3.4. im Detail betrachtet und dienen der Reduktion von NO_x und vor allem N_2O im Abgas des Prozesses.

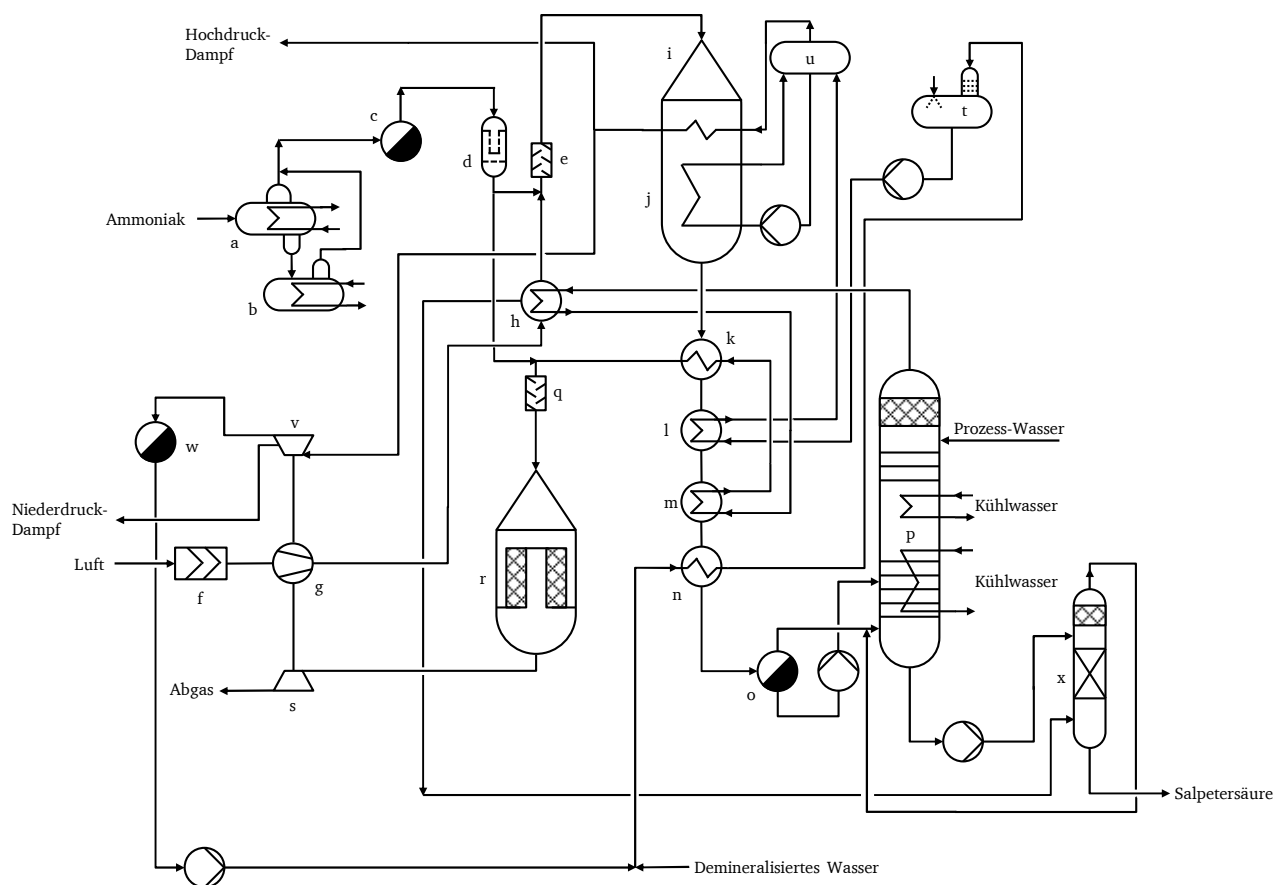


Abbildung 3.4: Vereinfachtes Fließbild einer Mitteldruck-*Mono-pressure*-Anlage zur Herstellung von Salpetersäure (< 68,4 % (g g^{-1}) HNO_3) nach dem Ostwaldverfahren. Nach [Thi2000].

- | | |
|--------------------------|-------------------------------|
| a) Ammoniak-Verdampfer | m) Abgasvorheizer II |
| b) Ammoniak-Stripper | n) Vorheizung Wasser |
| c) Ammoniak Gasfilter | o) Kondensator |
| d) Ammoniak-Vorheizer | p) Absorptionskolonne |
| e) Ammoniak-Luft Mischer | q) Ammoniak-Abgas Mischer |
| f) Luftfilter | r) Katalytischer Abgasreaktor |
| g) Luftverdichter | s) Abgasturbine |
| h) Abgasvorheizer III | t) Wassertank |
| i) Ammoniakbrenner | u) Dampfkessel |
| j) Abwärme-Verdampfer | v) Dampfturbine |
| k) Abgasvorheizer I | w) Dampfturbinenkondensator |
| l) Economiser | x) Abscheider |

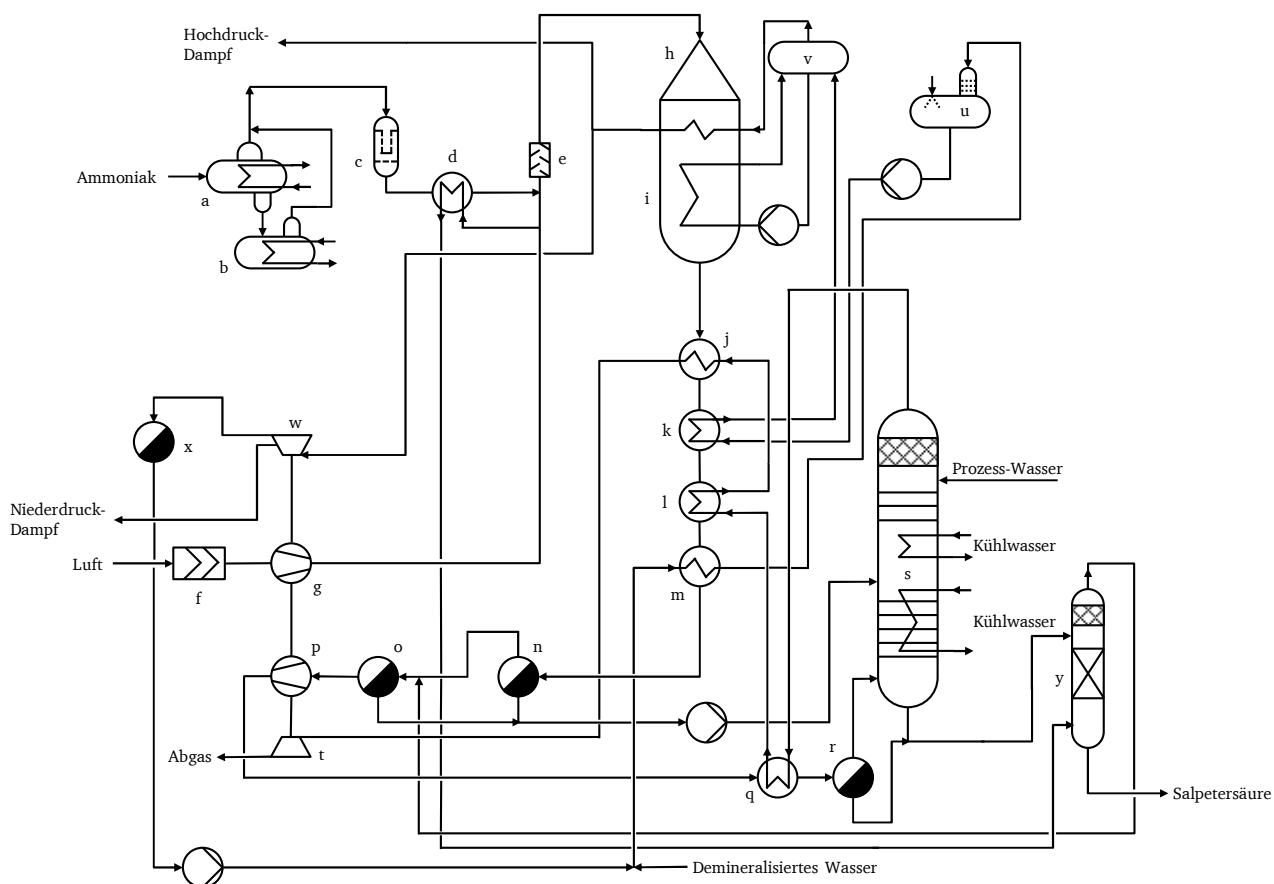


Abbildung 3.5: Vereinfachtes Fließbild einer Mitteldruck/Hochdruck-Dual-pressure-Anlage zur Herstellung von Salpetersäure ($< 68,4 \text{ \% (g g}^{-1}) \text{ HNO}_3$) nach dem Ostwaldverfahren. Nach [Thi2000].

- | | |
|--------------------------|--------------------------------|
| a) Ammoniak-Verdampfer | n) Kondensator I |
| b) Ammoniak-Stripper | o) Kondensator II |
| c) Ammoniak Gasfilter | p) NO _x -Verdichter |
| d) Ammoniak-Vorheizer | q) Abgasvorheizer I |
| e) Ammoniak-Luft Mischer | r) Kondensator III |
| f) Luftfilter | s) Absorptionskolonne |
| g) Luftverdichter | t) Abgasturbine |
| h) Ammoniakbrenner | u) Wassertank |
| i) Abwärme-Verdampfer | v) Dampfkessel |
| j) Abgasvorheizer III | w) Dampfturbine |
| k) Economiser | x) Dampfturbinenkondensator |
| l) Abgasvorheizer II | y) Abscheide |
| m) Vorheizung Wasser | |

Tabelle 3.2: Energie-, Rohstoff- und Katalysatorverbrauch typischer Anlagen zur Produktion von schwacher Salpetersäure (< 68,4 % (g g⁻¹) HNO₃) nach [Eur2007].

Betriebsart Oxidation / Absorption	Mono-pressure Mittel / Mittel	Mono-pressure Hoch / Hoch	Dual-pressure Mittel / Hoch
Druckbereich / bar	6,0	10,0	4,6 / 12,0
NH ₃ -Verbrauch / kg (t 100 % HNO ₃ (g g ⁻¹)) ⁻¹	286	290	283
Elektrische Energie / kWh (t 100 % HNO ₃ (g g ⁻¹)) ⁻¹	9,0	13,0	8,5
Pt-Verlust / g (t 100 % HNO ₃ (g g ⁻¹)) ⁻¹	0,15	0,26	0,13
Heizdampf (8 bar, gesättigt) / t (t 100 % HNO ₃ (g g ⁻¹)) ⁻¹	0,05	0,35	0,05
Überschuss-Dampf (40 bar, 450 °C) / t (t 100 % HNO ₃ (g g ⁻¹)) ⁻¹	0,75	0,58	0,65
Kühlwasser ($\Delta T = 10$ K) / t (t 100 % HNO ₃ (g g ⁻¹)) ⁻¹	100	125	105

Neben den in Tabelle 3.2 aufgeführten Parametern unterscheiden sich die Verfahren in ihren Selektivitäten und der benötigten Menge an Platinkatalysatoren. Diese Faktoren beziehen sich auf die katalytische Ammoniakoxidation und werden im Kapitel 3.3. diskutiert.

Die Produktion von konzentrierter Salpetersäure nach dem *Concentrated Acid*- bzw. HOKO-Prozess kann auf zwei Arten erfolgen. Im direkten Verfahren wird flüssiges N₂O₄ gebildet und durch Absorption die konzentrierte Säure gewonnen. Im indirekten Verfahren wird schwache Säure durch extraktive Destillation und Rektifikation mit Schwefelsäure oder Magnesiumnitrat konzentriert. Bei diesem Verfahren wird die wasserabsorbierende Eigenschaft von Schwefelsäure bzw. Magnesiumnitrat genutzt. Durch anschließende Destillation/Rektifikation werden die konzentrierte Salpetersäure und die verdünnte Schwefelsäure bzw. Magnesiumnitratlösung voneinander getrennt. Durch Regeneration können beide Hilfsmittel im Kreislauf wiederverwendet werden [Thi2000].

Abbildung 3.6 zeigt ein vereinfachtes Verfahrensfliessbild für die direkte Produktion von konzentrierter Salpetersäure.

Die Ammoniakoxidation verläuft analog zum *Weak Acid Process*. Anschließend wird das Produktgemisch auf 25 °C gekühlt, wobei das Prozesswasser in Form von verdünnter Salpetersäure (2 – 3 % (g g⁻¹) HNO₃) auskondensiert (e). Diese wird in der finalen Absorption (n) als Absorptionsmedium eingesetzt. Der Produktgasstrom ist danach praktisch wasserfrei. Das NO wird mit frischem Sauerstoff versetzt, komprimiert (f), gekühlt (g) und anschließend im Oxidationsturm (h) zu NO₂ oxidiert. 95 % des NO liegen danach als NO₂ vor. Die vollständige Oxidation wird in einer nachgeschalteten Kolonne (j) durch Reaktion von konzentrierter Salpetersäure aus dem Produktstrom mit NO erreicht. Hierbei wird Wasser nach Gleichung 3.11 frei, was zu einer Verdünnung der Säure im Sumpf auf ca. 75 % (g g⁻¹) HNO₃ führt [Thi2000, Büc2005].

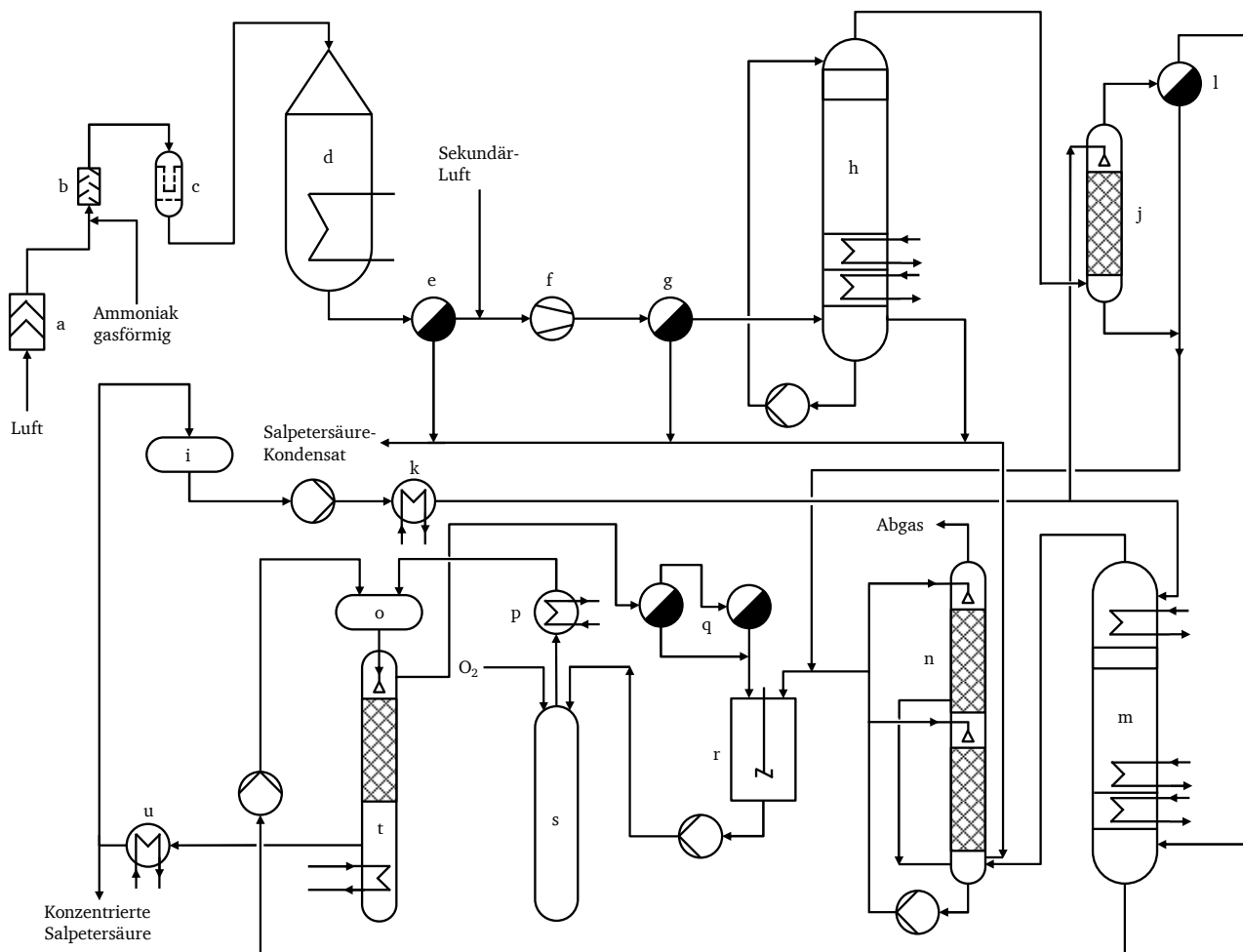


Abbildung 3.6: Vereinfachtes Fließbild einer Anlage zur Herstellung von hochkonzentrierter Salpetersäure (> 68,4 % (g g⁻¹) HNO₃) nach dem Ostwaldverfahren. Nach [Thi2000].

- | | |
|---|-----------------------|
| a) Luftfilter | l) Kondensator |
| b) Ammoniak-Luft Mischer | m) Absorptionskolonne |
| c) Filter Gasmischung | n) Finaler Absorber |
| d) Ammoniakbrenner | o) Rohsäuretank |
| e) Kondensator | p) Kühler |
| f) Verdichter | q) Vorkondensator |
| g) Kondensator | r) Gerührter Tank |
| h) Oxidationskolonne | s) Reaktor |
| i) Rezirkulationstank für Salpetersäure | t) Abscheider |
| j) Nachoxidationskolonne | u) Kühler |
| k) Kühler | |



Anschließend wird der Gaststrom auf -10 °C gekühlt (l), was zur vollständigen Dimerisierung des NO₂ zu N₂O₄ führt. Die physikalische Absorption des N₂O₄ mit tiefgeköhlter (-10 °C über (k) und (u)), hochkonzentrierter HNO₃ erfolgt in der Kolonne (m) und die Lagerung der erhaltenen Rohsäure in (o). Danach ist der Abgasstrom praktisch frei von NO₂/N₂O₄ jedoch gesättigt mit HNO₃ Dampf. Dieser wird im Wäscher (n) mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschen, bevor das Abgas freigesetzt wird [Thi2000, Büc2005].

Das gelöste NO₂ aus der Rohsäure wird im Abscheider entfernt und in verflüssigtes N₂O₄ (über den Kühler (q)) überführt. Das Distickstofftetroxid aller Verfahrensschritte wird im Rührkessel (r) gesammelt und dem Reaktor (s) unter einem Druck von 50 bar zusammen mit reinem Sauerstoff zugeführt [Thi2000, Büc2005]. Durch die Reaktion von N₂O₄ mit reinem O₂ und H₂O nach Gleichung 3.12 wird die hochkonzentrierte Salpetersäure bei 60 – 80 °C gebildet und dem Rohsäuretank (o) zugeführt [Thi2000, Büc2005].



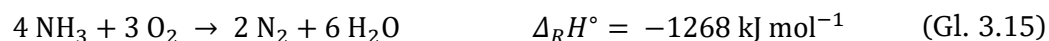
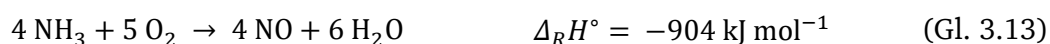
Entscheidend für die Reaktion im Reaktor (s) ist das Verhältnis von N₂O₄ und H₂O. Im Regelfall wird mit einem Überschuss an Distickstofftetroxid gearbeitet, was zu einer verkürzten Reaktionszeit, jedoch auch zu einer höheren Beladung der Säure mit NO₂ bzw. N₂O₄ und damit zu einem erhöhten Energiebedarf im Abscheider führt [Thi2000, Büc2005].

3.3. Stand der Technik in der Platin katalysierten NH₃-Oxidation

In diesem Kapitel wird der Stand der Technik in der Verfahrensstufe der Pt-katalysierten Ammoniakoxidation aus industrieller Sicht betrachtet. Es werden die gängigen homogenen und heterogenen Reaktionen eingeführt und anschließend die Entwicklung im Bereich kommerzieller Katalysatorsysteme und deren Verhalten während einer Kampagne dargestellt. Abschließend wird der Einfluss der verschiedenen Verfahrensvarianten (Nieder-, Mittel- und Hochdruck) aus 3.2. auf die Ammoniakoxidation beschrieben und ein typischer industrieller Ammoniakbrenner gezeigt.

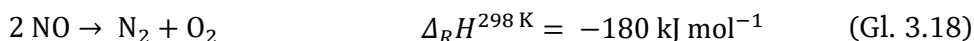
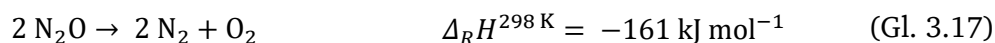
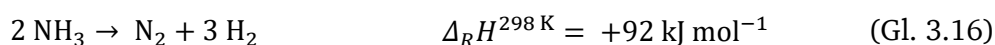
Reaktionen & Nebenprodukte der Ammoniakoxidation

Im industriellen Prozess werden drei Produkte bei der katalysierten Ammoniakoxidation beobachtet: NO, N₂O und N₂. Mechanistische Arbeiten (s. Kapitel 3.5.2.) haben gezeigt, dass alle drei Produkte durch heterogene Reaktion am Katalysator entstehen können. Der Wasserstoff aus dem Ammoniak wird dabei zu Wasser umgesetzt. Es dominieren im niedrigen Temperaturbereich (200 – 400 °C), in dem die Reaktion noch nicht massentransportlimitiert verläuft, die Bildung von Stickstoff und Lachgas. Zwischen 400 – 600 °C liegt der Übergangsbereich hin zu einer massentransportlimitierten Reaktion, die ab 600 °C dominiert. In diesem Bereich wird primär NO gebildet [Thi2000]. Das Maximum der Lachgasproduktion wird bei 402 °C durchlaufen. Die Bildung von NO setzt ab 300 °C ein [Per2003]. Die zu Grunde liegenden Reaktionen zur Bildung der drei Hauptprodukte und deren Reaktionsenthalpien (nach [Thi2000]) sind in Gleichungen 3.13 bis 3.15 gezeigt:

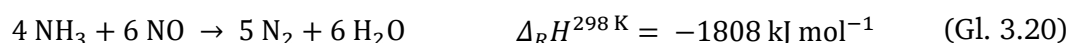
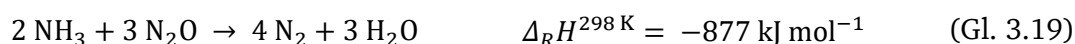


Die Reaktionsenthalpien zeigen, dass die Gesamtreaktion stark exotherm ist. Vor allem die Bildung von Stickstoff im niedrigen Temperaturbereich (z. B. beim Anfahren einer Anlage) führt bei adiabatischer Betriebsweise zu einem schnellen Anstieg der Temperatur und somit zu einem schnellen Erreichen des massentransportlimitierten Reaktionsregimes.

Neben diesen Primärreaktionen sind jedoch auch Sekundärreaktionen denkbar. Eine Gruppe dieser Reaktionen sind unimolekulare Zersetzungsreaktionen der stickstoffhaltigen Komponenten hin zum thermodynamisch stabilsten Produkt Stickstoff. In den Gleichungen 3.16 bis 3.18 sind diese Reaktionen dargestellt:



Eine zweite Gruppe von Sekundärreaktionen bilden die möglichen Interaktionen von Ammoniak mit den Produkten NO und N₂O, die nach Gleichungen 3.19 und 3.20 ebenfalls zur Bildung von Stickstoff führen können:



Die thermodynamischen Daten der Gleichungen 3.16 bis 3.20 stammen aus [Kra2005].

Inwiefern die Sekundärreaktionen homogen oder heterogen verlaufen ist nicht abschließend geklärt und wird von verschiedenen mechanistischen Modellen unterschiedlich bewertet bzw. z. T. nicht berücksichtigt. Dies gilt ebenso für die Frage nach der Relevanz von Gasphasenreaktionen bei diesem Prozess im Allgemeinen. Die Temperaturen im Bereich der Netze und die Zusammensetzung mit reaktiven Spezies wie NH₃, O₂ und NO lassen Gasphasenreaktionen vermuten. Experimentelle und kinetische Untersuchungen zeigten bislang keine homogenen Reaktionen oder bewerten deren Einfluss nur als untergeordnet. Auf beide Punkte wird in Kapitel 3.5.2. mit Bezug auf bisherige wissenschaftliche Arbeiten eingegangen.

Eine andere Quelle von Nebenprodukten kann das verwendete Reaktormaterial darstellen. Die hohen Reaktionstemperaturen, die Medien und der Druck bedingen die Verwendung von Edelstahl. Das darin enthaltene Eisen ist bereits aus dem Haber-Bosch-Prozess für seine katalytische Eigenschaft zur Bildung und zur Zersetzung (in Gegenwart von Sauerstoff) von Ammoniak bekannt [z. B. Con1967, Ert1980]. Entsprechend wird industriell Ammoniak erst kurz vor dem Brenner mit der Luft gemischt, um diese Nebenreaktion zu vermeiden.

Industrielle Katalysatorsysteme

Die Katalysatorsysteme für die Pt-katalysierte Ammoniakoxidation unterlagen in den letzten einhundert Jahren nur wenigen grundlegenden Veränderungen. Seit Ende der 1920er Jahre (s. Kapitel 3.1.) werden Netzkatalysatoren aus Platin-/Rhodium-Legierungen eingesetzt. Auch ternäre Legierungen mit Palladium als Zusatz sind kommerziell erhältlich.

Neben Ammoniak stellen die Edelmetallkatalysatoren den größten Kostenpunkt in der Salpetersäureproduktion dar. Dabei unterliegen die Edelmetallpreise z. T. starken Schwankungen, wie Abbildung 3.7 zu entnehmen ist. Insbesondere in Zeiten von Wirtschaftskrisen sind Edelmetalle als sichere Geldanlage gefragt und deren Weltmarktpreis steigt entsprechend an, wie in der Abbildung anhand der Wirtschaftskrise von 2007 zu erkennen ist.

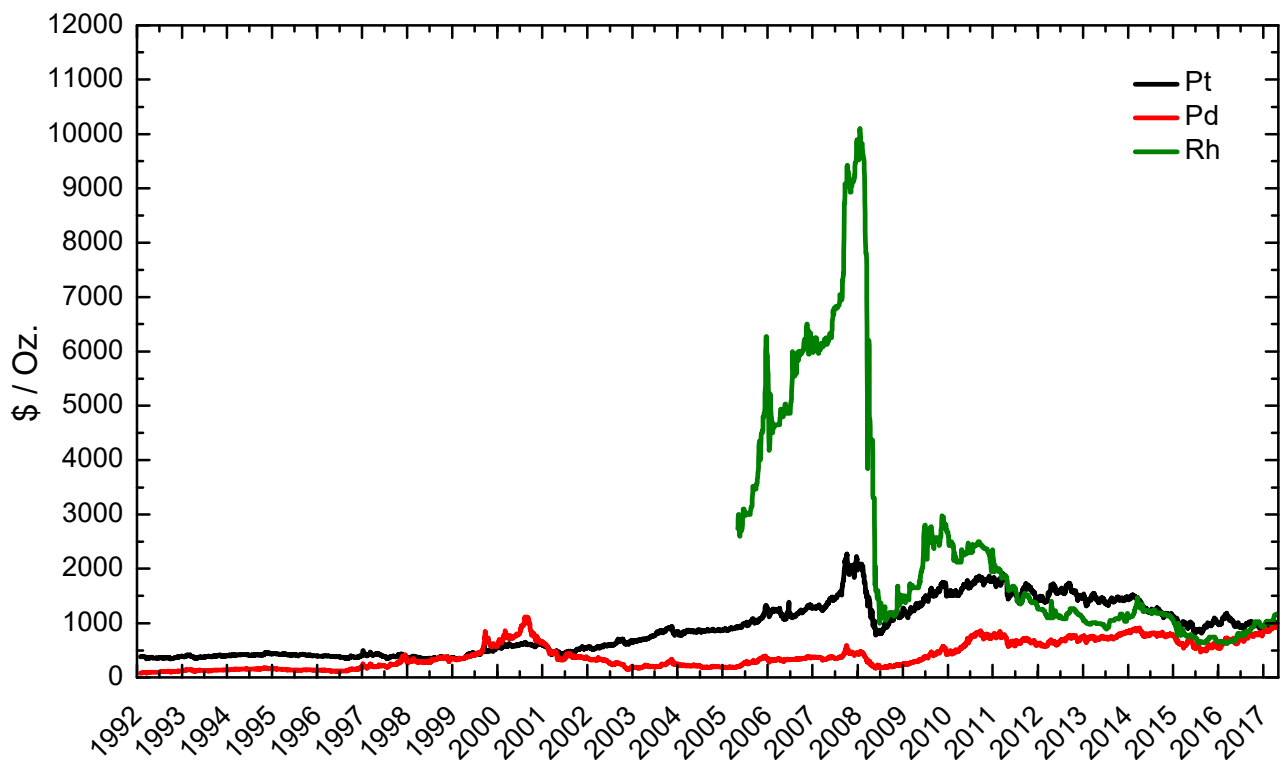


Abbildung 3.7: Preisentwicklung der Edelmetalle Pt, Pd und Rh seit 1992 (bzw. seit dem 01.10.2005 für Rh) nach [Joh2017].

Um diesen Kostenfaktor zu reduzieren, wurden in der Vergangenheit immer wieder Versuche unternommen die Edelmetallkatalysatoren durch günstigere z. B. oxidische Katalysatorsysteme zu ersetzen (s. Kapitel 3.2.1.). Allerdings konnten diese bis heute nicht die Ausbeuten und Kampagnendauern wie Edelmetallkatalysatoren erreichen und sich somit industriell nicht durchsetzen.

Der Zusatz von Palladium kann die Netze auf drei Arten positiv beeinflussen:

- Kostenreduktion (Pd-Preis über lange Zeit geringer als Pt- und Rh-Preis (s. Abb. 3.7))
- Der Austrag von Pt und Rh wird reduziert
- Pd legierte Netze können N_2O zersetzen

Palladium hat keinen Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren und kann deshalb zum Verdünnen der teuren Pt/Rh-Legierungen eingesetzt werden [Hec1982]. Allerdings ist Palladium unter Reaktionsbedingungen volatiler als Pt und Rh. Aus diesem Grund werden Pd-legierte Netze vornehmlich in tieferen Netzlagen eingesetzt. Die Volatilität von Palladium wird außerdem in *Getter*-Netzen (s. im weiteren Verlauf des Kapitels) genutzt. In den Reaktionsnetzpaketen führt diese zur Reduktion der Pt-/Rh-Verluste [Yua1999]. Heute ist vor allem die Zersetzung von N_2O von Interesse, die Gegenstand z. B. der Patente der Firmen *Heraeus* und *Johnson Matthey* ist [Her2001, Joh1999].

Rhodium ist das teuerste Metall in den gängigen Legierungen. Der Nutzen von Rhodium wurde lange Zeit auf die bessere mechanische Stabilität der Netze reduziert [McC1983]. Allerdings zeigen neuere Arbeiten, dass Rhodium auch katalytisch aktiv und sogar aktiver als Platin in der Ammoniakoxidation ist (s. Kapitel 3.5.3.). Das Optimum zwischen Kosten und Aktivität ist jedoch bei den heute gängigen Legierungen mit ca. 10 % (g g^{-1}) Rh erreicht [Thi2000].

Die Kampagnendauer ist auch bei Edelmetallkatalysatoren begrenzt. Die Oberflächen der Netze unterliegen einer ständigen Restrukturierung, die mit zunehmender Dauer bis hin zu einer Zersetzung der Netze führt [Thi2000]. Zu Beginn einer Kampagne führt diese Restrukturierung zu einer Aktivitäts-

und Selektivitätssteigerung hin zu NO. Ein neues Netzpaket in einem Mitteldruckbrenner erreicht einen Anteil an Lachgas von $< 1000 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$. Am Ende der Kampagne steigt dieser Anteil auf $1500 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$ N_2O [Eur2007]. Die Kampagnenlänge und der Katalysatorverlust hängen direkt mit dem Verfahrensdruck zusammen. Dieser Zusammenhang wird im nächsten Kapitel in Tabelle 3.4 erläutert. Die mechanistischen und strukturellen Details der Oberflächenveränderungen werden in Kapitel 3.5.3. diskutiert.

Um den absoluten Verlust an Edelmetall auf ein Minimum zu reduzieren, werden verschiedene Techniken eingesetzt. Eine Möglichkeit sind mechanische Filter aus Glas, Mineralwolle, Keramiken und Asbestfasern. Diese werden in Anlagenbereichen mit Temperaturen $< 400 \text{ }^\circ\text{C}$ eingesetzt und können den Platinverlust um 10 - 20 % reduzieren. Vorteil sind die geringen Investitionskosten, wohingegen der höhere Druckverlust die Anwendbarkeit auf Hochdruckanlagen beschränkt und höhere Betriebskosten verursacht. Das heute gängigste Verfahren zur Reduktion des Edelmetallverlusts sind *Getter*-Systeme, die ebenfalls aus Edelmetallnetzen bestehen und direkt unterhalb des Katalysatornetzpakets im Reaktor installiert werden. Die ersten *Getter*-Netze der Fa. *Degussa* aus dem Jahr 1968 bestanden aus einer Pd/Au-Legierung (80 : 20 % (g g^{-1})). Heutige Systeme bestehen aus Pd/Ni-Legierungen mit typischerweise 5 % (g g^{-1}) Nickel. Diese werden als Webnetze mit 100 - 1350 Maschen je cm^2 und einem Drahtdurchmesser von 0,06 - 0,20 mm verbaut. Mit diesen Systemen können mehr als 80 % des Platins und bis zu 30 % des Rhodiums zurückgewonnen werden. Der Mechanismus wird als eine Legierungsbildung zwischen Platin und Palladium beschrieben. Der Mechanismus der Rhodium-Rückgewinnung ist hingegen noch nicht abschließend geklärt. Nebeneffekt ist ein Palladiumverlust. Dieser kann bis zu einem Drittel der Masse an zurückgewonnenem Platin betragen [Thi2000].

Die wohl revolutionärste Entwicklung im Bereich der Netzkatalysatoren war die Einführung von dreidimensionalen Stricknetzen, die die bis dorthin verwendeten zweidimensionalen Webnetze sehr schnell ablösten. Anfang der 1990er Jahre entwickelte die Fa. *Johnson Matthey* ein Verfahren um Platindrähte in kommerziellen Strickverfahren einsetzen zu können [Hor1991]. Die erhaltenen Stricknetze weisen diverse Vorteile gegenüber den herkömmlichen Webnetzen auf [Per2003]:

- Höhere NO-Selektivität
- Geringere N_2O -Selektivität
- Geringere Bildung von volatilem RhO_2 (siehe Kapitel 3.5.3.)
- Geringerer Pt-Verlust
- Größere Reaktionsoberfläche im Vergleich zur gleichen Menge Pt in einem Webnetz
- Längere Kampagnen-/Lebensdauer
- Höhere Resistenz gegen Verunreinigungen in den Edukten
- Geringerer Druckverlust
- Höhere mechanische Stabilität

Einige der Effekte sind direkt der Geometrie/Porosität (Reaktionsoberfläche, Druckverlust) zuzuordnen. Andere Effekte, wie die verbesserten Selektivitäten werden einer homogenen Temperaturverteilung auf den Netzen zugeschrieben [Per2003]. Letztendlich ist aber insbesondere in Bezug auf die verbesserte Leistungsfähigkeit der Stricknetze das Verständnis des Zusammenspiels zwischen Massentransport, Reaktionskinetik und Fluidodynamik entscheidend. Dieses ist bis heute noch nicht abschließend gegeben. Verschieden komplizierte Strickmuster bringen spezielle Eigenschaften mit sich und kommen inzwischen industriell zum Einsatz. Webnetze sind heutzutage lediglich im

Andrussow-Prozess noch anzutreffen. Abbildung 3.8 zeigt REM-Aufnahmen von einem Webnetz (a) und einem typischen, kommerziellen Stricknetz (b) jeweils von der Fa. *Umicore* mit einer Zusammensetzung von Pt/Rh 90 : 10 % (g g⁻¹):

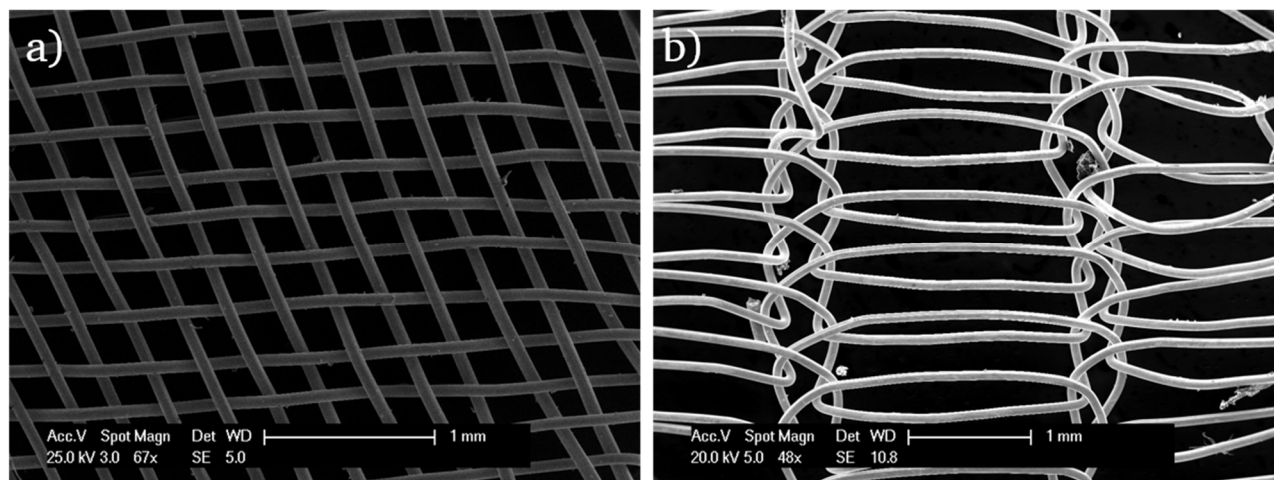


Abbildung 3.8: REM-Aufnahmen eines Web- (a) und eines Stricknetzes (b) für die Pt-katalysierte Ammoniakoxidation

Kommerziell werden heute häufig komplette Katalysatorpakete angeboten, die z. T. speziell auf den Reaktor, in dem diese eingesetzt werden sollen, durch den Netzhersteller angepasst werden (z. B. [Umi2017]). Hierbei werden verschiedene Drahtdurchmesser, Strickmuster, Legierungen und *Getter*-Systeme genutzt, die zusammen das kommerzielle Netzpaket bilden. Beispielsweise werden in den ersten Netzlagen häufig größere Drahtdurchmesser genutzt, da diese Netze am stärksten der Oberflächenrestrukturierung und somit dem zunehmenden Abbau unterliegen [Joh1980]. Dadurch können längere Kampagnendauern erreicht werden, ohne dass der Katalysator gewechselt werden muss.

Neben den gängigen Netzpaketen gibt es noch weitere Formen von Katalysatoren, die jedoch Spezialanwendungen darstellen. Dazu zählen Nadelverbundmaterialien [Hoh1980, Joh1981] und Vliese [Jan2015].

Vergleich der Verfahrensvarianten & typisches Reaktordesign

Die bereits in 3.2. eingeführten Betriebsweisen (Hoch-, Mittel- und Niederdruck) haben einen signifikanten Einfluss auf verschiedene Parameter der Ammoniakoxidation. Insbesondere die Selektivitäten, der Platinverlust - damit auch die Kampagnendauer - und die Anzahl nötiger Katalysatornetze hängen vom Betriebsdruck ab. Typische Daten nach [Eur2007] sind Tabelle 3.3 zu entnehmen. Höhere Drücke ermöglichen größere Durchsätze, weshalb Mittel- und Hochdruck-Anlagen inzwischen den Standard darstellen. Nachteil ist jedoch, dass mit steigendem Druck die NO-Ausbeute sinkt. Dieser Zusammenhang wird mit dem Le Chatelier-Prinzip erklärt, da die Reaktion zu NO mit einer Volumenvergrößerung verbunden ist (s. Gleichung 3.03) [Thi2000]. Zudem steht die steigende Temperatur der exothermen Reaktion entgegen. Der Effekt reduziert die NO-Ausbeute um jeweils ca. 1 % von 97 % beim Niederdruckverfahren über 96 % beim Mitteldruck- auf 95 % beim Hochdruckverfahren [Eur2007]. Gleichzeitig steigen die Anzahl an nötigen Katalysatornetzen und der Platinverlust, was zu einer kürzeren Kampagnendauer führt.

Tabelle 3.3: Prozessparameter heutiger Ammoniakbrenner im Ostwald-Verfahren nach [Eur2007].

Druckbereich / bar	1	3 – 7	8 – 12
Netzlagen	3 – 5	6 – 10	20 – 50
Gasgeschwindigkeit / m s ⁻¹	0,4 – 1,0	1,0 – 3,0	2,0 – 4,0
Temperatur / °C	840 – 850	850 – 900	900 – 950
Edelmetallverlust / g t(HNO ₃) ⁻¹	0,04 – 0,06	0,10 – 0,16	0,25 – 0,32
Länge der Kampagne / Monate	8 – 12	4 – 7	1,5 – 3

Die Vorteile eines höheren Drucks für das Gesamtverfahren können jedoch die Nachteile in der Ammoniakoxidation z. T. kompensieren, wie in 3.2. gezeigt wurde.

Die angegebenen Gasgeschwindigkeiten zeigen, dass die Reaktion im laminaren Strömungsregime durchgeführt wird. Trotzdem liegt die Kontaktzeit bei 10^{-3} bis 10^{-4} s, was einer Raumgeschwindigkeit von 60.000 - 600.000 h⁻¹ entspricht [Per2003].

Kernstück ist der Oxidationsreaktor, der häufig auch als Ammoniakbrenner bezeichnet wird. Dieser beinhaltet neben dem Katalysator insbesondere Bauteile zur Homogenisierung der Strömung sowie Wärmetauscher, die die Reaktionswärme zur Dampfproduktion nutzen und gleichzeitig den Produktstrom kühlen. Abbildung 3.9 zeigt den schematischen Aufbau eines typischen Ammoniakbrenners mit seinen Bestandteilen.

Typische Reaktoren haben einen Durchmesser von bis zu 6 m [Per2003]. Unterhalb der Reaktorhaube (a) ist eine perforierte Platte (b) installiert, die eine homogene Gasverteilung auf den Netzen gewährleistet. Die Katalysatornetze (d) liegen auf den *Getter*-Netzen (e) auf. Diese liegen wiederum auf einem Stützbett aus Füllkörpern (f) in einer korbähnlichen Aufnahme. Neben der Stützfunktion können die Füllkörper zusätzlich katalytisch aktiv sein und/oder die Verweilzeit in der heißen Zone des Reaktors erhöhen. Beides führt zu einer Zersetzung von N₂O (s. folgendes Kapitel). Danach folgt der Produktkühler, der die Abwärme der Reaktion in Dampf umsetzt. Dieser kann verschieden konstruiert sein [Thi2000].

Die Initiierung der Reaktion erfolgt durch Vorheizen der Netze mit einer, sich drehenden, Wasserstoffbrenner-Triangel (c). Nach Zündung der Reaktion durch Zugabe von Ammoniak zum Feed wird diese nicht für die weitere Prozessführung benötigt [Thi2000].

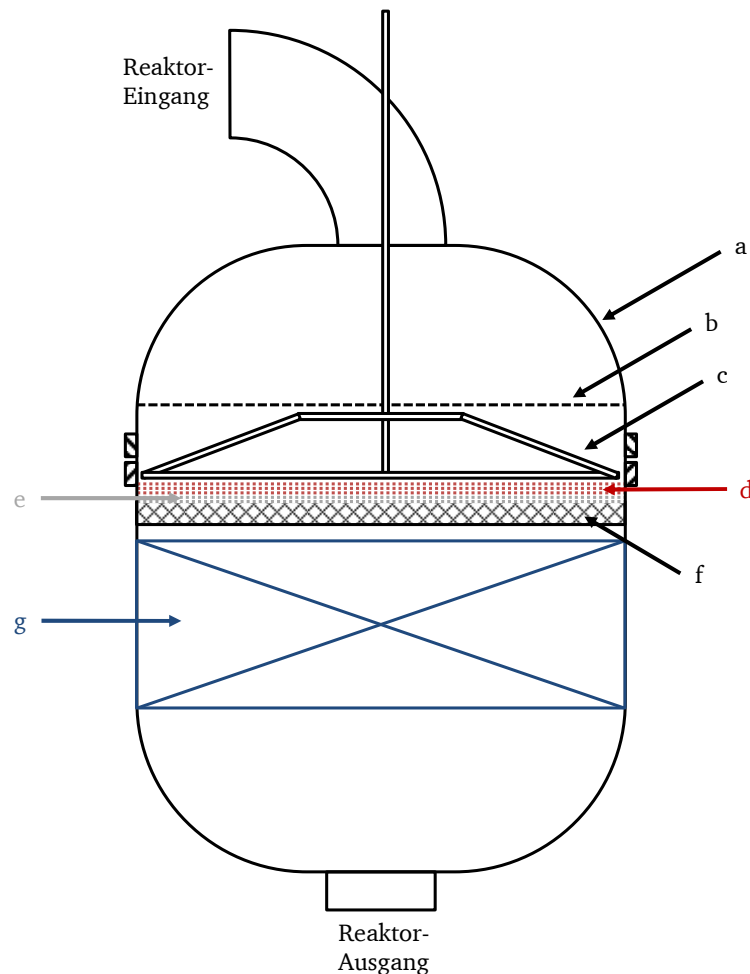


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau eines Ammoniakbrenners mit seinen Hauptbestandteilen. Modifiziert nach [Thi2000].

- | | |
|--|--|
| a) Reaktorhaube | e) Getter-Netzpaket |
| b) Perforierte Platte | f) (Inertes) Stützbett aus Füllkörpern (z. B. Raschig-Ringe) |
| c) Wasserstoffbrenner in Form einer Triangel zur Zündung | g) Produktkühler |
| d) Katalysatornetzpaket | |

3.4. Ökologische Betrachtung des Ostwaldverfahrens: N_2O -Emission

Die Bildung von Lachgas und dessen Emission in die Umwelt über das Prozessabgas stellt das, aus ökologischer Sicht betrachtet, Hauptproblem der Salpetersäureproduktion dar. Hierfür gibt es zwei Gründe. Auf der einen Seite wird durch die Bildung von N_2O energetisch aufwendig gewonnener Ammoniak aus dem Haber-Bosch-Prozess in ein nicht verwertbares Produkt umgewandelt. Verwertungsmöglichkeiten für N_2O in der chemischen Industrie sind durchaus gegeben z. B. als mildes Oxidationsmittel, jedoch ist die Konzentration im Abgas zu gering und somit die Herstellung über andere Wege deutlich kostengünstiger. Zum anderen wirkt Lachgas in der Atmosphäre direkt und indirekt umweltschädlich.

Die indirekte umweltschädliche Wirkung beruht auf der Bildung von NO_x in der Stratosphäre aus N_2O , die wiederum für den Abbau der Ozonschicht mitverantwortlich gemacht werden [Per2003]. Die direkte Wirkung von N_2O beruht auf dem Treibhauseffekt. Ähnlich dem CO_2 weist N_2O Absorptionsbanden im Infrarotbereich auf und reduziert dadurch die Wärmemenge, die die Erde in Form von Strahlungsenergie verlassen kann [Don1980]. Es verweilt zudem, auf Grund seiner

Stabilität, lange in der Atmosphäre (bis zu 150 Jahren) [Per2003]. Das Potential den Treibhauseffekt voranzutreiben wird häufig in der relativen Größe GWP („global warming potential“ [Sol2007]) angegeben. Hierbei wird die Schädigung auf einhundert Jahre gesehen im Verhältnis zu CO₂ bewertet. N₂O hat demnach ein ca. 300 Mal höheres Potential im Vergleich zu CO₂ [NRC2010].

Der Volumenanteil an N₂O in der Atmosphäre wächst kontinuierlich an. Abbildung 3.10 zeigt die Volumenanteile in ppb (L L⁻¹) von 1994 bis Ende 2016. Hier sind Messwerte des Umweltbundesamtes von zwei Messstationen (Schauinsland und Zugspitze) sowie ein globaler Trend aufgetragen [UBA2017a]. Es ist zu erkennen, dass der Anteil an N₂O in den letzten 23 Jahren um fast 20 ppb (L L⁻¹) zugenommen hat und die deutschen Messwerte über dem globalen Mittelwerten liegen.

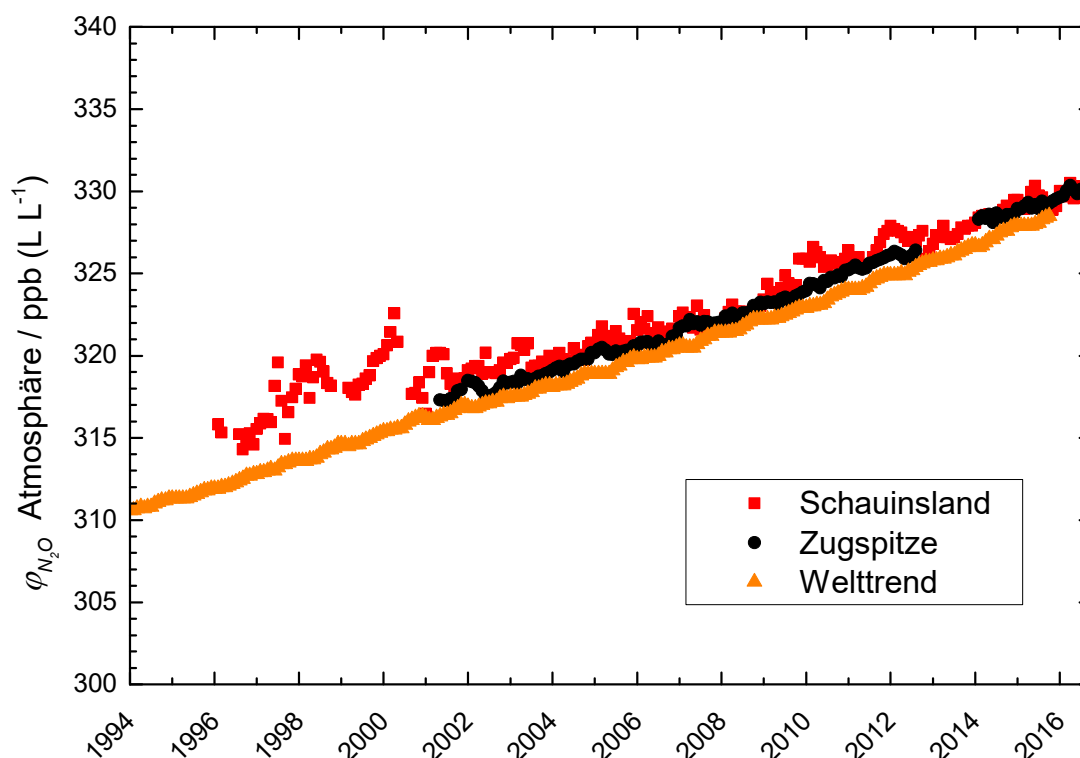


Abbildung 3.10: Konzentration von N₂O in der Atmosphäre an verschiedenen Messstellen von 1994 bis 2016 [UBA2017a].

Hauptemissionsquellen sind die Landwirtschaft und die (chemische) Industrie. Abbildung 3.11 zeigt die emittierten Mengen an N₂O von 1990 bis 2015 für Deutschland in Mio. t pro Jahr [UBA2017]. Dabei zeigt sich, dass die Gesamtmenge an emittierten Lachgas entscheidend von der Industrie beeinflusst wird. Die Emission durch Dünger im Agrarbereich sowie die sonstigen Quellen sind über den betrachteten Zeitraum nahezu konstant. Die Volatilität der Emission erfolgt ausschließlich aus Veränderungen in der aus der Industrie stammenden Lachgasmenge. Wird die Menge an emittierten N₂O mit dem GWP von ca. 300 multipliziert, so kann die äquivalente Menge an CO₂ berechnet werden, die eine ähnlich schädliche Wirkung hat.

Bis Mitte der 1990er Jahre war die Adipinsäureherstellung die Hauptemissionsquelle für N₂O in der Industrie, da dieses dort stöchiometrisch bei der Umsetzung von Cyclohexanol oder Cyclohexen mit Salpetersäure entsteht. Auf Grund der hohen Abgaskonzentrationen (30 - 50 % (L L⁻¹)) ist die Reduzierung der Emission in diesem Prozess durch entsprechende Abgasnachbehandlungen (SCR, NSCR) vergleichsweise einfach umzusetzen gewesen [Kap1996]. Weltweit konnte dadurch die Emission von N₂O aus der Adipinsäureproduktion von 600 kt a⁻¹ in 1994 auf < 100 kt a⁻¹ in 2003 reduziert werden [Per2003]. Diese Reduzierung führt auch zu den beiden signifikanten Sprüngen der

deutschen N_2O -Emissionen in Abbildung 3.11 von 1997 bis 1999 und 2009 zu 2010. Letztere ist bedingt durch die Einführung einer redundanten Abgasnachbehandlung bei einem Adipinsäurehersteller [UBA2017].

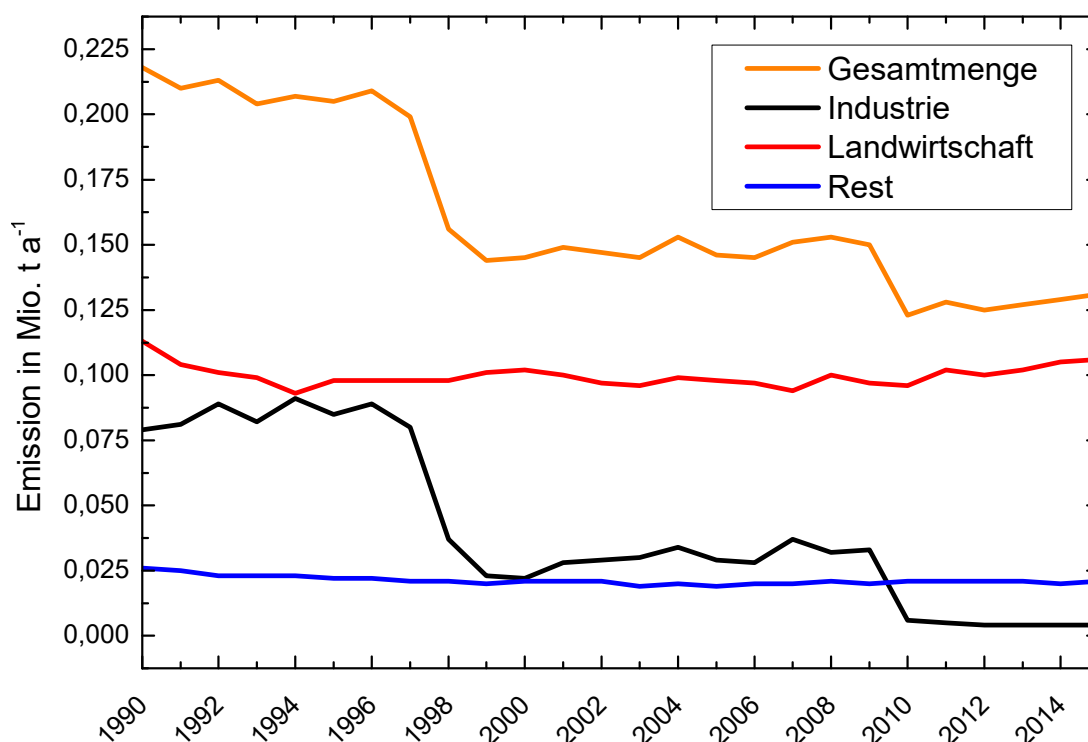


Abbildung 3.11: Emissionsmengen (t a^{-1}) an N_2O von 1990 bis 2015 nach Verursachern [UBA2017].

Durch diese Maßnahmen ist inzwischen die Salpetersäureherstellung mit weltweit 400 kt a^{-1} Lachgas die größte künstliche Lachgasquelle nach der Landwirtschaft [Per2003]. Die Emission moderner Anlagen variiert in Europa zwischen 300 und 3500 ppm (L L^{-1}), was 1,9 bis 21,6 kg N_2O pro Tonne 100 %iger (g g^{-1}) HNO_3 entspricht [Eur2007]. Der weite Bereich kommt durch die verschiedenen Betriebsweisen (s. Kapitel 3.2. und 3.3.), aber auch durch unterschiedliche Techniken zur Reduktion der Lachgasemission, sofern vorhanden, zu Stande. Die Anteile im Abgas sind geringer als im Falle der Adipinsäureproduktion, wodurch die Reduktion durch Abgasnachbehandlung erschwert wird.

Prinzipiell können vier verschiedene Arten zur N_2O Reduzierung im Prozess unterschieden werden. Es wird dabei von primären, sekundären, tertiären und quartären Verfahren gesprochen, wobei sich die Aufzählung auf den Ort im Prozess bezieht [Per2003]:

- Primäre Reduktion: Im Ammoniakbrenner (Katalysator)
- Sekundäre Reduktion: Zwischen den katalytischen Netzen und der Absorption
- Tertiäre Reduktion: Zwischen der Absorption und der Abgasturbine
- Quartäre Reduktion: Nach der Abgasturbine „end-of-pipe“

Abbildung 3.12 zeigt das vereinfachte Verfahrensfliessbild einer *Dual-pressure*-Anlage mit den möglichen Orten einer N_2O Reduktion im Prozess.

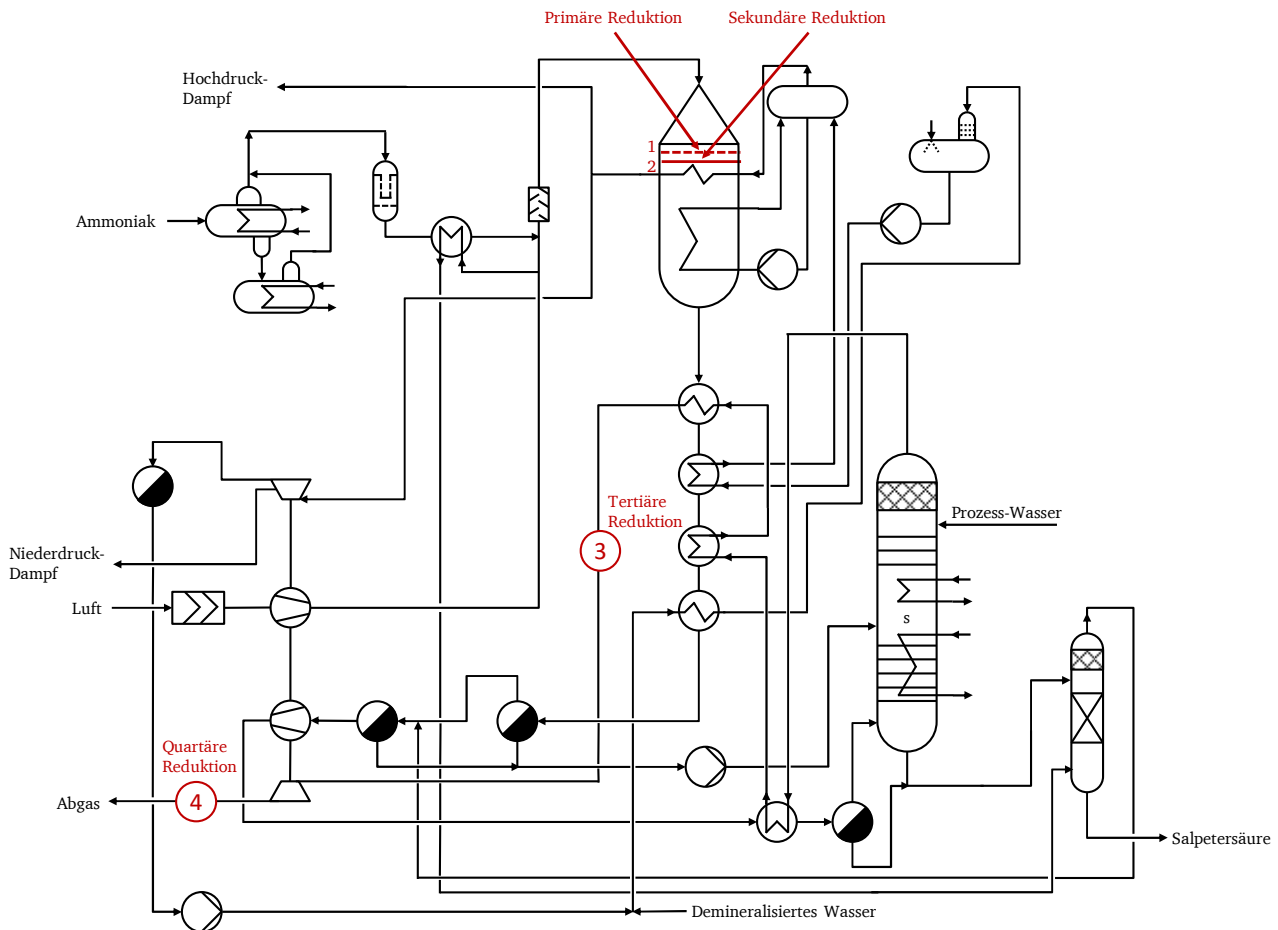


Abbildung 3.12: Vereinfachtes Fließbild einer Mitteldruck/Hochdruck-Dual-pressure-Anlage zur Herstellung von Salpetersäure ($< 68,4 \text{ \% (g g}^{-1}) \text{ HNO}_3$) nach dem Ostwaldverfahren mit möglichen Ansatzpunkten zur N_2O -Reduktion im Prozess. Nach [Thi2000, Per2003].

Primäre Reduktionstechniken

Die primäre Reduktion bezieht sich auf die Optimierung bzw. Neuentwicklung von Katalysatoren für die Ammoniakverbrennung. Ein Teil der bereits geleisteten Optimierung im Hinblick auf Netzkatalysatorsysteme hat der Wechsel von zweidimensionalen, gewebten Netzen auf dreidimensionale, gestrickte Netze ab Anfang der 1990er Jahre gebracht (s. Kapitel 3.3.). Daneben kann die Legierung der Netze mit Palladium in tieferen Netzebenen (ab dem zweiten Netz) zu einer Zersetzung von Lachgas im Netzpaket selbst führen [Her2001, Joh1999]. Ein weiterer Ansatz basiert auf dem kompletten Wechsel des Katalysatorsystems hin zu oxidischen Katalysatoren, deren Eigenschaften sowie Vor- und Nachteile in 3.5.1. betrachtet werden. Bisher konnte jedoch noch kein oxidischer Katalysator hergestellt werden, der die Monopolstellung der Netzkatalysatoren in Frage stellen konnte [Per2003]. Die primäre Reduktion stellt den optimalen, jedoch aufwendigsten und forschungsintensivsten Weg zu einer geringeren Lachgasemission dar. Vorteile sind die Vermeidung der Umsetzung von Ammoniak in nicht Wertprodukte und die einfache und kostengünstige industrielle Anwendbarkeit (im Falle von optimierten Netzkatalysatorsystemen) in bereits bestehenden Anlagen. Dafür ist ein tieferes Verständnis der Kinetik am Katalysator und der Einflüsse auf die Selektivitäten durch thermische und fluiddynamische Effekte notwendige Voraussetzung.

Sekundäre Reduktionstechniken

Sekundäre Reduktionsmöglichkeiten können im Reaktor der Ammoniakverbrennung unterhalb der Katalysatornetze und *Getter*-Systeme installiert werden. Hierzu wird die Temperatur des Reaktionsgases direkt unterhalb der Netze von 750 bis 950 °C ausgenutzt. Bislang werden hier zwei Techniken eingesetzt. Die homogene und die heterogene Zersetzung von N_2O in N_2 und O_2 . Die homogene Zersetzung nach Gl 3.17 kann durch einen vergrößerten Raum zwischen Katalysatornetzen und Produktkühler erreicht werden. Eine Verweilzeit von $\tau = 1 - 2 \text{ s}$ wurde von der Fa. *Norsk Hydro* (jetzt *Yara*) entwickelt und patentiert [Far1990]. Hiermit konnten in Versuchen bis zu 90 % des N_2O zersetzt werden, wobei jedoch auch eine Zersetzung von NO nach Gleichung 3.18 denkbar ist [Far1990]. In einer ersten Anlage in Porsgrunn, Norwegen (*Yara*) wurde allerdings praktisch keine Zersetzung von NO beobachtet. Die Methode ist nur geeignet für neue Anlagen, da eine Nachrüstung in bestehende Reaktoren zu kostenintensiv ist [Eur2007].

Für die katalytische Zersetzung von N_2O werden unterhalb des Netzpakets das inerte Stützbett (sofern vorhanden) aus z. B. Raschig-Ringen (s. Kapitel 3.3. für den Aufbau eines typischen Ammoniakbrenners) durch ein katalytisch aktives Stützbett ersetzt. Es können geträgerte Formkörper oder auch Wabenstrukturen/Monolithen eingesetzt werden. Herausforderungen eines solchen katalytischen Systems sind vor allem die kurze Verweilzeit auf Grund der Strömungsgeschwindigkeit und der geringen Schüttungshöhe von typischerweise 5 – 20 cm. Höhere Schüttungshöhen würden zu einem deutlich verstärkten Druckverlust und damit zu einem geringeren Durchsatz oder erhöhten Kompressionsenergien führen. Für einen industriellen Brenner werden Raumgeschwindigkeiten von $50.000 - 180.000 \text{ h}^{-1}$ (entspricht einer Verweilzeit von $\tau = 0,02 - 0,07 \text{ s}$) für das Sekundärkatalysatorbett angegeben. Daraus folgt die Notwendigkeit eines entsprechend aktiven Katalysators, um einen vollständigen Umsatz an N_2O zu erzielen. Ein üblicher Weg die Aktivität von Katalysatoren zu steigern, ist die Vergrößerung der katalytischen Oberfläche. Diese führt jedoch zu einem höheren Druckverlust im Sekundärbett und muss bei der Nachrüstung von bestehenden Anlagen berücksichtigt werden. Daneben muss der Katalysator hoch selektiv N_2O zersetzen und keine Reaktion mit dem thermodynamisch labileren NO zeigen [Per2003].

Beispiele für solche, inzwischen kommerziellen, Katalysatorsysteme sind von den Firmen *BASF*, *Norsk Hydro/Yara* und *Heraeus* bekannt. *BASF* setzt einen Katalysator aus CuO , ZnO (oder auch Mg , Ca , Sr und Ba) und Al_2O_3 in Sternform ein. Dieser wurde sowohl in einer Atmosphärendruckanlage in Ludwigshafen, wie auch in *Dual-pressure*-Anlagen in Antwerpen, Belgien, eingesetzt. Die Reduktion von N_2O im Vergleich zum Betrieb mit einem katalytisch inaktiven Stützbett betrug 70 – 90 %, wobei keine signifikante Zersetzung von NO beobachtet wurde [Sch1999, Per2003, Eur2007]. Zu beachten gilt jedoch, dass ein Austrag des Cu-haltigen Katalysators in die Salpetersäure vermieden werden muss, wenn diese zur Herstellung von Düngemitteln genutzt werden soll. *Norsk Hydro/Yara* setzt $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (mit $\text{M} = \text{Fe}$ o. Al und $x = 0 - 2$) auf CeO_2 geträgert und mit ZrO_2 dotiert ein. Versuche in Labortestständen zeigten Umsätze von über 95 % an N_2O über 120 Tage Testzeit für die besten Katalysatoren [Nir2002]. Pérez-Ramírez et al. berichten über den Einsatz dieses Katalysators in Pilot- und Mitteldruckanlagen, wobei eine NO -Zersetzung $< 0,2 \text{ %}$ und eine Standzeit von > 5 Jahren - ohne einen Nachweis der Metalle im Produkt - beschrieben wird [Per2003]. *Heraeus* patentierte Raschig-Ringe (und andere geträgerte Festbettkatalysatorsysteme), die aus den Trägermaterialien Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 oder deren Mischungen und Rh , Rh_2O_3 oder Rh-Pd -Legierungen als aktive Komponenten bestehen. Es wird bei diesen Katalysatoren kein Einfluss auf die Menge an NO beobachtet und die

Reduktion von N₂O ist abhängig von der Schüttungshöhe und Zusammensetzung bei bis zu > 80 % [Gor2005, Eur2007].

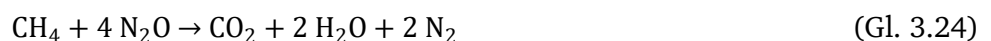
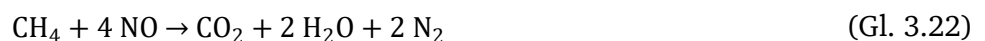
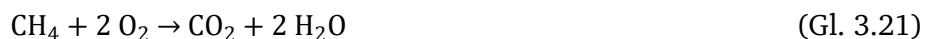
Tertiäre Reduktionstechniken

Eine einfache und weit verbreitete Methode ist die tertiäre Reduktion des Lachgases. Ansatzpunkt dabei ist das Abgas nach der Absorption, das noch N₂, N₂O, H₂O und Reste an NO_x bzw. O₂ enthält. Der Gasstrom hat nach der Kolonne nahezu Umgebungstemperatur, steht aber noch, je nach Prozessführung, unter Druck. Das Abgas wird vor der Abgasturbine in verschiedenen Wärmetauschern (s. Abbildungen 3.4 und 3.5 in Kapitel 3.2.) auf 250 – 500 °C erhitzt. Die so erreichte Temperatur kann für verschiedene Prozesse zur Reduktion von N₂O genutzt werden [Per2003]. Zudem kann eine kombinierte Zersetzung von Rest-NO_x (kurz: De-NO_x) und N₂O eingesetzt werden, da das Abgas moderner Anlagen nach der Absorption noch 500 – 3000 ppm (L L⁻¹) NO_x enthält. Für diese Lösung kommen folgende Möglichkeiten prinzipiell in Frage [Per2003, Eur2007]:

- Thermische Zersetzung
- *Non-Selective Catalytic Reduction* (NSCR)
- *Selective Catalytic Reduction* (SCR)
- Katalytische Zersetzung

Galle et al. zeigten, dass es möglich ist durch thermische Zersetzung hochselektiv N₂O in der Gegenwart von NO_x und O₂ bei Temperaturen von 800 - 1200 °C im Leerrohr oder in einem mit Füllkörpern gefüllten Rohr zu N₂ und O₂ zu zersetzen [Gal2001]. Jedoch ist der Temperaturanstieg durch die exotherme Zersetzungsreaktion nicht ausreichend, um die nötige Reaktionstemperatur zu erreichen. Insbesondere unter industriellen Bedingungen, wenn von einem Anteil von lediglich 1500 ppm (L L⁻¹) N₂O im Abgas ausgegangen werden muss, würde die Temperaturerhöhung lediglich 6 K bei vollständiger Zersetzung betragen [Per2003]. Für eine industrielle Anwendung wäre die nötige Temperatur nur durch die Einspritzung fossiler Energieträger möglich, wodurch das Verfahren ökonomisch und ökologisch unrentabel würde.

Fossile Brennstoffe kommen ebenfalls in der NSCR zum Einsatz. Bei diesem Verfahren werden unselektiv alle Komponenten im Abgas reduziert und der Brennstoff oxidiert. Dies gilt insbesondere auch für den Restanteil an Sauerstoff, der zunächst vollständig zu H₂O reduziert wird, bevor die Stickstoffkomponenten folgen können. Der Anteil an O₂, NO_x und N₂O bestimmt die nötige Menge an Brennstoff. Prinzipiell werden folgende Reaktionen (mit Methan als Beispiel für das Reduktionsmittel) beobachtet [Thi2000]:



Als Reduktionsmittel können Kohlenwasserstoffe (Erdgas, Naphta etc.) oder Wasserstoff in Abhängigkeit der vorhandenen Infrastruktur zum Einsatz kommen. Als Katalysatoren werden geträgerte Edelmetallkatalysatoren (z. B. Pd/Al₂O₃), aber V₂O₅, Fe₂O₃ und Ti eingesetzt. Als Reaktoren kommen Festbettreaktoren mit ggf. mehreren Betten und Zwischenkühlung zur Anwendung, wobei höhere Restsauerstoffkonzentrationen mehr Katalysatorebenen benötigen. Als Nebenprodukt der

Zersetzung können CO und HCN auftreten [Thi2000]. Die Technik kommt häufig in den U.S.A. und Russland zum Einsatz [Per2003]. Mit dieser Technik wird die gleichzeitige Reduktion der Emission von NO_x (auf 100 - 150 ppm (L L⁻¹)) und N₂O (auf < 50 ppm (L L⁻¹)) erreicht [Eur2007].

Klassische SCR als Einzeltechnik eignet sich im Gegensatz zur NSCR ausschließlich zur De-NO_x. Die Emission von NO_x kann mit dieser Technik auf < 100 ppm (L L⁻¹) gesenkt werden. Auch wenn prinzipiell Wasserstoff und auch Kohlenwasserstoffe analog zur NSCR als Reduktionsmittel in Frage kommen, wird technisch fast ausschließlich NH₃ auf Grund seiner Verfügbarkeit in diesen Anlagen eingesetzt [Thi2000, Eur2007]. Die Reaktionen in der SCR sind in den folgenden Gleichungen dargestellt [Thi2000]:



Der Vorteil der SCR gegenüber der NSCR ist der geringere Verbrauch an Reduktionsmittel, da selektiv die NO_x-Komponenten - nicht jedoch der Sauerstoff - reduziert werden. Die Anwesenheit von Sauerstoff ist dem Verfahren zuträglich, da eine kontinuierliche Nachoxidation von NO zu NO₂ ein gleiches Verhältnis der beiden Stickoxide bewirkt, was bei dem Verfahren favorisiert ist. Als Katalysatoren können verschiedene Edelmetalle (Pt, Rh, Ru, Pd) mit Metallen der Eisengruppe (Fe, Co, Ni) angewendet werden, wie auch Oxide von Nichtedelmetallen wie V₂O₅, WO₃ und MoO₃ [Thi2000]. Industriell wird häufig ein V₂O₅-TiO₂ Katalysator genutzt [Coq2000].

Gegenstand neuerer Veröffentlichungen und Patente sind auch die Zersetzung von N₂O bzw. die parallele Zersetzung von N₂O und NO_x (De-N₂O und De-NO_x) durch SCR mit NH₃. Hierzu werden Fe-Zeolithen (z. B. Fe-FER, Fe-BEA, Fe-ZSM-5) genutzt [Per2003, Coq2000]. Die Anwesenheit von NO wirkt sich dabei positiv auf die umgesetzte Menge an N₂O aus, was auf die Bildung von NO₂ aus N₂O und NO durch katalytische Disproportionierung nach Gleichung 3.29 zurückgeführt wird [Coq2000, Sch2001].



Die Fa. *Uhde* (heute: *Thyssenkrupp Industrial Solutions*) konnte zeigen, dass mit speziellen Fe-Zeolithen das stöchiometrische Verhältnis nach Gleichung 3.29 von Eins bezüglich NO:N₂O auch unterschritten werden kann, auf 0,01 bei Umsätzen von 90 bis 96 % bezogen auf N₂O. NO nimmt hierbei die Rolle eines homogenen Co-Katalysators ein. Verhältnisse kleiner 0,001 führen zu einer Abnahme der Umsätze [Sch2001].

Direkte katalytische Zersetzung ohne den Zusatz eines Reduktionsmittels kann ebenfalls mit Fe-Zeolithen erreicht werden. Als besonders aktiv und stabil zeigt sich hierfür ein ex-Fe-ZSM-5 Zeolith, der bei 477 °C N₂O im Labormaßstab voll umsetzt [Per2001]. Mit diesem konnten bereits Tests im Pilotmaßstab in Form von beschichteten Monolithen bei 450 °C, 3 bar, und einer Raumgeschwindigkeit von 50.000 h⁻¹ für 100 Tage bei einem Umsatz von ca. 80 % durchgeführt werden [Per2003].

Industriell haben sich auch kombinierte Varianten der vier möglichen Techniken etabliert. Ein Beispiel hierfür ist das *EnviNOx*-Verfahren der Fa. *Thyssenkrupp Industrial Solutions*, das die katalytische

Zersetzung von N_2O und die SCR von NO_x mit NH_3 in einem Reaktor vereint. Als Katalysatoren kommen sowohl in der De- N_2O - als auch in der De- NO_x -Stufe Fe-Zeolithen zur Anwendung. Diese haben zusätzlich den Vorteil, dass in der zweiten Stufe nicht zersetztes N_2O aus der ersten Stufe unter dem Einfluss von NO und NH_3 umgesetzt werden kann (s.o. und [Sch2001]) [Thy2017a]. Abbildung 3.13 zeigt ein vereinfachtes Fließbild des Reaktors:

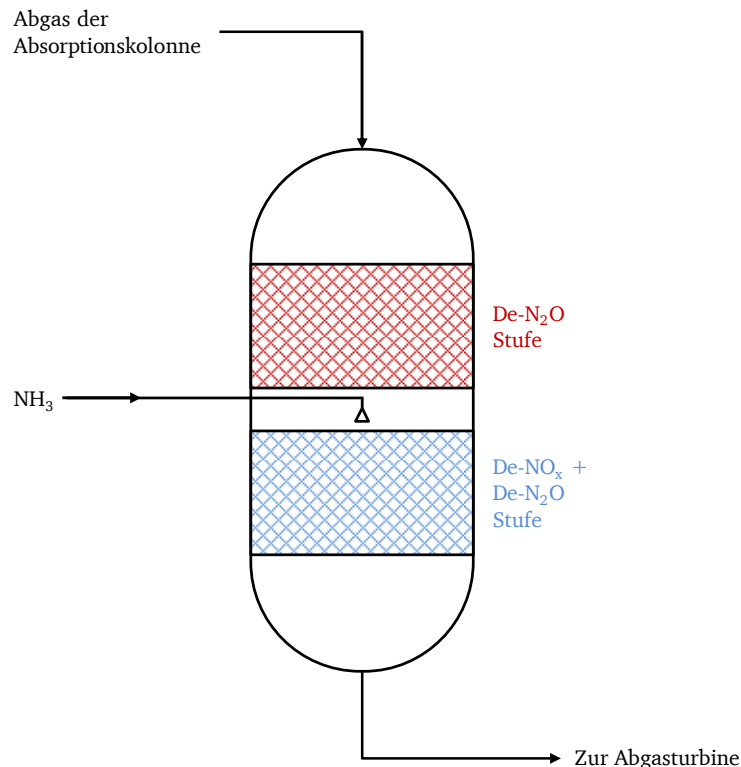


Abbildung 3.13: Vereinfachtes Fließbild des *EnviNOx*-Verfahrens der Fa. *Thyssenkrupp Industrial Solutions* nach [Thy2017a].

Der Prozess eignet sich zur Nachrüstung in bereits bestehenden Anlagen, sofern das Abgas nach der Absorption eine Temperatur von $425\text{ °C} - 520\text{ °C}$ aufweist. Damit können NO_x Volumenanteile von $5 - 90\text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$ und N_2O Volumenanteile von $20 - 300\text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$ (in neuen Anlagen max. $100\text{ ppm (L L}^{-1}\text{)})$ im Abgas in Abhängigkeit vom Anlagentyp erreicht werden [Thy2017a].

Quartäre Reduktionstechniken

In der quartären Position können prinzipiell alle vorgestellten Varianten der tertiären Reduktion zur Anwendung kommen. Im Vergleich zur tertiären Reduktion stellt die *end-of-pipe*-Lösung besondere Anforderungen, da der Druck des Abgases nach der Abgasturbine bei Atmosphärendruck liegt, wodurch ein Druckverlust durch einen Katalysator entsprechend mit einem Verdichter kompensiert werden muss. Zudem ist die Gastemperatur mit $200 - 300\text{ °C}$ geringer, was, in Abhängigkeit vom gewählten System, einen erhöhten Energieeintrag bedingt [Per2003]. Auf der anderen Seite bietet dieses System den Vorteil, dass eine Nachrüstung in bereits bestehenden Anlagen einfach möglich ist. Industrielle Umsetzungen sind nicht bekannt.

Eine Übersicht und ein Vergleich der Kosten für bestehende und neue Anlagen ist in [Per2003] dargestellt. Zusammenfassend stellt die primäre Reduktion von N_2O auf der Ebene der Katalysatornetze die ökonomisch und ökologisch sinnvollste Variante dar. Allerdings ist diese heute auch noch die Herausforderndste, da das Verständnis der Lachgasbildung am Katalysator unter

industriellen Bedingungen nicht vollständig gegeben ist. Die sekundäre und insbesondere die tertiären Lösungsansätze sind bereits heute in vielen Anlagen etabliert und gehören zum Standard von neuen industriellen Anlagen.

3.5. Wissenschaftliche Aspekte der Ammoniakoxidation

Das folgende Kapitel soll einen Überblick über den aktuellen wissenschaftlichen Stand bezüglich der (katalytischen) Ammoniakoxidation zusammenfassen. Die akademische Forschung war und ist auf dem Gebiet der Ammoniakoxidation eng an die Optimierungsbedürfnisse der Industrie gekoppelt. Entsprechend adressieren die meisten Arbeiten die beiden Schwerpunkte der N_2O -Bildung bzw. deren Vermeidung und die Reduktion des Edelmetallaustrags.

Daraus resultieren die beiden Schwerpunkte bisheriger Forschungsarbeiten:

- Mechanistische Vorstellungen und kinetische Modelle
- Katalysatoroberflächenrestrukturierung

Einen Überblick über bisherige Arbeiten zu diesen beiden Themengebieten geben die Kapitel 3.5.2. und 3.5.3. Diese beziehen sich ausschließlich auf Arbeiten an Pt- bzw. Pt/Rh-Netz- und Modellkatalysatoren.

Daneben gab es immer wieder Bestrebungen den Platinkatalysator durch andere Katalysatorsysteme bzw. gänzlich andere Verfahren zu ersetzen. Einen Überblick über diese Arbeiten werden im folgenden Kapitel (3.5.1.) dargestellt.

3.5.1. Alternative Verfahren und Katalysatorsysteme

Bereits zur Zeit der Entwicklung des Ostwald-Verfahrens gab es Bestrebungen Metalloxide als alternative Katalysatoren einzusetzen. Hier erwähnt werden sollen die Arbeiten von Adolph Frank und Nikodem Caro, die Ammoniak an Thoroxid bzw. Mischungen aus Thoroxid und Oxiden anderer seltenen Erden bei 150 bis 200 °C umsetzten. Ihre Ausbeuten lagen hierbei bei 90 % Stickoxiden [Fra1907]. Wenig später, zur Zeit des ersten Weltkrieges, entwickelte die BASF den „Braun-Oxid-Kontakt“ aus 90 % Fe_2O_3 , 5 % Mn_2O_3 und 5 % Bi_2O_3 (g g^{-1}). Die maximal mögliche Ammoniakkonzentration im Feed betrug jedoch nur 7,1 bis 7,3 % (L L^{-1}) bei einer Beladung von 0,6 t Stickstoff je m^2 Kontaktfläche. Dabei konnten Ausbeuten von 92 bis 94 % NO erhalten werden [Mit1953, Hol1967]. Beide Verfahren waren durch die geringe Verfügbarkeit von Platin zur damaligen (Kriegs-)Zeit und primär von der industriellen Seite getrieben.

Die Ergebnisse späterer Arbeiten zu oxidischen Katalysatoren mussten immer dem Vergleich zu den etablierten Edelmetallkatalysatoren standhalten. Nachteile von Metalloxydkatalysatoren sind die vergleichsweise geringe Aktivität, niedrigere Selektivität zu NO, höhere Neigung zur Vergiftung (insbesondere mit Schwefelkomponenten aus der NH_3 -Produktion bzw. Luft) und ein höherer Druckverlust im Vergleich zu Netzkatalysatoren [Per2003].

Ein in der Literatur, aber auch in Patenten, viel diskutierter Katalysator ist Co_3O_4 [Bli1963, Sad2000, Per2003]. Bliznakow und Klissursky zeigten zum Beispiel, dass mit reinem Co_3O_4 in Tablettenform ($4 \times 4 \text{ mm}$) in einem 20 mm Reaktor eine Ausbeute von 97 – 98 % an NO bei Temperaturen von 720 – 800 °C und einem NH_3 -Anteil von 10,5 % (L L^{-1}) möglich sind. Die Variation der Raumgeschwindigkeit von 40.000 bis 220.000 h^{-1} zeigte, dass es ein Maximum von rund 98 % Ausbeute an NO bei 80.000 h^{-1}

existiert. Eine Dotierung mit CuO (mit 1, 4, 7 und 10 % (g g⁻¹)), das als möglicher Promotor dienen sollte, führte zu einer geringeren katalytischen Aktivität des Systems [Bli1963].

Systematisch untersuchten Petryk et al. in ihren Arbeiten sowohl den Einfluss der Makrostruktur von Kobaltoxyden in (Labor-)Wirbelschichtreaktoren, wie auch den Einfluss von verschiedenen Promotoren (La und Ce) auf das Selektivitäts- und Aktivitätsverhalten im Festbettreaktor [Sch1998, Pet2000].

Das Interesse der Industrie an edelmetallfreien Varianten zeigt sich u. a. in einem Patent der African Explosives aus dem Jahr 1972, bei dem ein Katalysator aus Co₃O₄ mit Scandium, Yttrium und/oder anderen Seltenerdmetallen als Promotoren beschrieben wird. Bei Temperaturen von 800 bis 850 °C erreicht er Ausbeuten von 95 – 96 % NO [Sad2000, Sta1972].

Einen sehr ausführlichen Übersichtsartikel zur Entwicklung von oxydischen Katalysatoren veröffentlichten Sadykow et al. vom Boreskov Institut für Katalyse aus Novosibirsk in Russland im Jahr 2000 [Sad2000]. Hierin werden über 30 Quellen zu verschiedensten oxydischen Katalysatorsystemen beschrieben, die alle aus der ehemaligen UDSSR stammen. Die Referenzen beziehen sich auf Co₃O₄ (94 % Ausbeute), α-Fe₂O₃ (90 % Ausbeute), Bi₂O₃ (90 – 93 % Ausbeute), Manganoxide (bis zu 80 % Ausbeute), NiO (30 – 50 % Selektivität zu NO), CuO (40 – 50 % Selektivität zu NO), PbO₂ (50 % Selektivität zu NO) und Seltenerdoxide (10 – 50 % Selektivität zu NO). Letztere nehmen zumeist eine Perovskit Struktur ein, die als katalytisch aktiv im Zusammenhang mit der Ammoniakoxidation gilt. Beispiele hierfür sind auch in [Wu1989] und [Yu1992] zu finden. Keinerlei Aktivität für die Reaktion hingegen zeigen demnach Oxide von Aluminium, Wolfram, Molybdän und Zinn [Sad2000].

Die Autoren sehen Zwei-Bett-Reaktoren aus Edelmetallnetzen und metallischen Oxiden als optimalen Kompromiss zwischen den Vor- und Nachteilen der oxydischen Katalysatoren (Vergiftungsneigung, geringere Selektivität und Aktivität, höherer Druckverlust in Abhängigkeit von der Katalysatorform) und Edelmetallkatalysatoren (Edelmetallverlust, Kosten). Insbesondere für Hochdruckanlagen sei diese Anordnung wirtschaftlich. Die Idee zu solchen Zwei-Bett-Reaktoren für die Ammoniakoxidation war bereits seit 1915 bekannt und führte zu zwei Patenten der BASF [BAS1915, BAS1916]. Nach Sadykow et al. wird der oxydische Katalysator dabei jedoch nicht in Form von Pellets oder Pulver, sondern als honigwabenartiger, extrudierter Monolith direkt hinter den Edelmetallnetzen eingesetzt. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wurden in Russland zehn Anlagen mit diesem Katalysatorsystem betrieben. Dadurch konnten 20 – 25 % Edelmetall im Reaktor eingespart und der Edelmetallverlust um ca. 15 % gesenkt werden verglichen mit einem konventionellen Hochdruckverfahren mit ausschließlich Edelmetallnetzen [Sad2000]. Bis heute wird an diesem Institut an verschiedenen Metalloxidkatalysatoren für die Ammoniakoxidation und an Zwei-Bett-Reaktoren mit monolithischen Katalysatorsystemen gearbeitet [Nos2003, Isu2005, Ver2014, Pin2016].

Pérez-Ramirez und Vigeland griffen die Perovskit-Struktur als mögliche Katalysatorstruktur auf und trennten die Oxidation des Ammoniaks von der Zufuhr des Sauerstoffs aus der Luft räumlich auf. Hierzu verwendeten sie den Perovskit als Membran zwischen der sauerstoffreichen Luft auf der einen und dem Ammoniak auf der anderen Seite. Sauerstoffleerstellen im Perovskit dienen hierbei dem Transport von Sauerstoff durch die Membran. Es wird postuliert, dass die Reduktion des Sauerstoffs nahe der Oberfläche auf der Luft-Feed Seite und die Oxidation des Ammoniaks zu NO nahe der Oberfläche der Ammoniak-Feed Seite abläuft. Voraussetzung hierfür ist neben dem Transport von O²⁻-Anionen über die Sauerstoffleerstellen zusätzlich der Transport von Elektronen durch die Membran. Vorteil einer solchen Membran ist die Möglichkeit hochkonzentrierte Produktgasströme zu erhalten, da der Stickstoffballast aus der Luft im Produktstrom wegfällt. Zudem wird die Explosionsgefahr völlig

ausgeschlossen, da Sauerstoff und Ammoniak räumlich getrennt vorliegen. Beachtenswert ist, dass während den Versuchen in einem Laborreaktor (Durchmesser der Membran 1 cm und Dicke von ca. 0,9 cm bei Temperaturen von 1000 bis 1333 K) keinerlei N_2O detektiert wurde. Stickstoff stellte das einzige Nebenprodukt dar und die Selektivitäten für NO betrugen zwischen 96 und 100 % bei einem Umsatz von 80 bis 95 % bezogen auf Ammoniak. Die gemessenen Werte wurden in Abhängigkeit von Temperatur und Volumenstrom an Ammoniak bestimmt. Als Feedgase kamen Mischungen aus He/NH_3 und Ar/O_2 zum Einsatz. Da auf der Ammoniakseite kein Argon detektiert werden konnte, wurde die Gasdiffusion über die Membran ausgeschlossen. Als Membranmaterial kamen Seltenerdoxide mit der allgemeinen Summenformel $\text{La}_{1-x}(\text{Sr}, \text{Ca})_x\text{FeO}_{3-\delta}$ zum Einsatz [Per2005a].

Außerdem nutzten Pérez-Ramirez und Kondratenko in einer weiteren Arbeit verschiedene Metalloxide in einem TAP-Reaktor (*Temporal Analysis of Products*) unter UHV-Bedingungen (10^{-5} Pa) zur Aufklärung des Mechanismus der Ammoniakoxidation an oxidischen Katalysatoren. Untersucht wurden hierbei Fe_2O_3 , Cr_2O_3 und CeO_2 bei einer Temperatur von 800 °C. Die Untersuchungen ergaben einen ähnlichen Mechanismus wie er von den gleichen Autoren auch für Pt/Rh-Netze postuliert wurde (s. Kapitel 3.5.2.). Die Bildung von N_2 wird konsekutiven Reaktionen von NO zugeordnet. N_2O wurde nur minimal im Bereich des Messfehlers detektiert, was auf die N_2O zersetzende Wirkung von Oxidkatalysatoren (s. [Per2003]) zurückgeführt wird. Für Fe_2O_3 wird die Beteiligung des Oberflächen-Sauerstoffs zur Aktivierung von NH_3 in Form eines Mars-van Krevelen Mechanismus [Mar1954] postuliert. Die entstehenden Sauerstoffleerstellen werden durch Bulksauerstoffdiffusion reoxidiert. Für Cr_2O_3 und CeO_2 findet dieser Prozess nur begrenzt statt. Die Sauerstoffleerstellen werden in erster Linie durch die dissoziative Adsorption von Sauerstoff aufgefüllt [Per2007].

Biausque und Schuurman untersuchten den Mechanismus der Ammoniakoxidation am Perovskit LaCoO_3 ebenfalls mittels TAP-Reaktor und konnten analog zu Pérez-Ramirez et al. den Verlauf über einen Mars-van Krevelen Mechanismus zeigen. Zudem fanden sie heraus, dass die Bildung von N_2O und NO parallel über die Nitroxyl-Oberflächenspezies (HNO) verlaufen, wie sie in frühen Arbeiten (s. Kapitel 3.5.2.) auch bei den Mechanismen an den Edelmetalloberflächen vermutet wurden. Ebenfalls in Übereinstimmung mit Pérez-Ramirez et al. beschreiben sie die Bildung von elementarem Stickstoff durch Folgereaktionen von NO und N_2O . Sie konnten außerdem zeigen, dass N_2 auch über kurzlebige Sauerstoffoberflächenspezies (Peroxide und Superoxide) gebildet wird [Bia2010].

Schäffer et al. [Sch2013] beschreiben Pt-Nanopartikel als geträgerte Katalysatoren (Beladungsminimum: $0,005 \text{ \% g g}^{-1}$) auf verschiedenen Trägermaterialien. Die erhaltenen Katalysatoren wurden im TAP-Reaktor und in einem Miniaturrohrbündelreaktor unter Atmosphärendruck (Innendurchmesser 4 mm) mit Netzkatalysatoren verglichen. Die dargestellten Katalysatoren zeigten unter den gegebenen Bedingungen z. T. bessere NO-Selektivitäten und vergleichbare N_2O -Selektivitäten wie die etablierten Edelmetallnetzkatalysatoren. Dies wird auf die Unterdrückung der NO-Zersetzung zu N_2 zurückgeführt [Sch2013]. Die Herstellung von Pt-Nanopartikeln ist aufwendig und deren Überführung in einen industriellen Katalysator herausfordernd. Allerdings bietet sich dadurch eine weitere Möglichkeit zur Einsparung von Edelmetall im Ostwald-Verfahren.

Insgesamt konnten sich aber alle diese Systeme, trotz aufwendiger Forschungsarbeiten, auf Grund der bereits genannten Nachteile nicht gegen die gängigen Edelmetallkatalysatoren in Netzform durchsetzen. Industriell bekannt sind nur frühe Verfahren z. B. der BASF und die z. T. in Russland verbreiteten Zwei-Bett-Reaktoren.

In jüngster Zeit arbeiten Hessel et al. in Kooperation mit der Fa. *Evonik Industries* an einer Renaissance des Birkeland-Eyde-Verfahrens. Grundlage sind Niedertemperatur Plasmen (*Gliding-arc-Plasma*) kombiniert mit modernen Katalysator- und Reaktorkonzepten [Pat2015, Pat2016]. Wirtschaftlicher Grundgedanke hinter der Forschung ist die dezentrale Produktion von Düngemitteln in modularen Container-Fabriken für Regionen mit schlechter Infrastruktur und großen Landwirtschaftsflächen wie z. B. Zentralafrika. Die nötige Energie soll dabei aus regenerativen Energiequellen vor Ort gewonnen werden [Pat2017, Ana2016, Ana2016a].

3.5.2. Mechanistische und kinetische Modelle

Mechanistische Vorschläge und kinetische Modelle für die Pt-katalysierte Ammoniakoxidation existieren bereits seit der Entwicklung des Ostwald-Prozesses. Bis heute gibt es jedoch keinen weitgehend akzeptierten und allgemeingültigen Mechanismus bzw. Kinetik unter industriellen Bedingungen. Das Kapitel soll einen Überblick über die Herausforderungen auf dem Weg zu einem solchen Modell geben, die bisherigen Schlüsselerkenntnisse darstellen und abschließend einige heute gängigen Modelle vergleichen.

Herausforderungen und Methoden bisheriger Arbeiten

Die Herausforderungen bei der Aufklärung sind bis heute neben den aggressiven Medien und den hohen Temperaturen insbesondere die Kurzlebigkeit der Oberflächenspezies und die Massentransportlimitierung unter industriell relevanten Bedingungen. Aus diesem Grund bewegen sich die meisten Arbeiten zu Mechanismen und Kinetiken fernab von diesen Bedingungen. Ein in der Literatur häufig zu findender Ansatz ist die Reduktion des Drucks bis hin zu UHV-Bedingungen, da die Massentransportlimitierung bereits bei Drücken größer 1 mbar und Temperaturen größer 650 K einsetzt [Imb2007]. Hierbei fanden Methoden wie *Temporal Analysis of Products* (TAP) und Techniken der *Surface Science* (*Molecular Beam*, SIMS, LEED, AES, TDS, EELS, (in-situ-)REM, XPS etc.) Anwendung (z. B. [Fog1964, Bra1995, Bra1997, Sch2003, Sch2003a, Sch2005, Sch2005a, Bae2005, Per2004, Per2004a, Per2005, Kon2005, Per2009, Imb2007]). Ein Nachteil dieser Methoden ist, dass unter diesen Bedingungen die Bildung von N₂O nicht beobachtet werden kann (<1 mbar) [Bae2005]. Das Verständnis der Bildung von N₂O ist jedoch auf Grund der bereits genannten Umweltproblematik von großer Bedeutung.

Ein anderer Ansatz nutzt das Prinzip der Verdünnung, um die Wärmeentwicklung kontrollieren zu können und somit isotherm unterhalb der Massentransportlimitierung arbeiten zu können (z. B. [Kra2005, Kra2008, Tra2007]). Ein anderer bereits genutzter Weg, um isotherme Bedingungen zu erreichen, sind Mikrostruktureaktoren (z. B. [Bae2005, Reb2002, Reb2003, Kra2005, Kra2008]).

Unterstützt werden die experimentellen Untersuchungen inzwischen durch DFT-Simulationen an Einkristalloberflächen wie z. B. in [Bur2004, Bae2005, For2005, Imb2007, Nov2005, Nov2008, Raf2012, Wan2014].

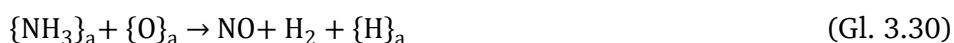
Oberflächenspezies und Oberflächenreaktionen

Die heute gängigen Modelle beruhen fast ausschließlich auf Reaktionsnetzen aus Elementarreaktionen an der Katalysatoroberfläche. In diesem Bereich dominieren Arbeiten aus der *Surface Science* und der

DFT-Simulation. Im Folgenden werden Schlüsselpublikationen zum heutigen Verständnis der Oberflächenspezies und –reaktionen nach ihrem Erscheinen aufgeführt und beschrieben.

Die ersten mechanistischen Vorschläge über Intermediate stammten von Andrussow („Nitroxyl“, HNO) [And1926, And1926a, And1927, And1927a, And1927b, And1927c, And1928, And1928a], Raschig („Imid“ NH) [Ras1927, Ras1928] und Bodenstein (Hydroxylamin, NH₂OH) [Bod1927, Bod1935, Bod1935a, Bod1941, Bod1942]. Die unterschiedlichen Theorien führten zu kontroversen wissenschaftlichen Diskussionen zwischen den drei Beteiligten, wie den zuvor genannten Quellen zu entnehmen ist.

Eine erste und bis heute beachtete Arbeit aus der *Surface Science* trugen Fogel et al. bei, die SIMS nutzten, um die Oberflächenspezies auf einem polykristallinen Pt-Draht zu untersuchen. Sie konnten dabei die Bildung von HNO, NH₂OH, HNO₂ und N₂O als Intermediate widerlegen. Bei der nicht beobachteten N₂O-Bildung gilt es jedoch die Druckverhältnisse von 10⁻⁴ Torr zu beachten, da diese im Vakuum generell nicht beobachtet wird [Bae2005], im Gegensatz zu industriellen Bedingungen. Zudem beschrieben Fogel et al. einen einfachen Mechanismus aus zwei Reaktionen nach Gleichungen 3.30 und 3.31:



Die Bildung von N₂ nach Gleichung 3.31 kann nur ablaufen, wenn Oberflächen-NO vorhanden ist. Dies ist der Fall, wenn NO nicht direkt nach der Bildung desorbiert (nach Gleichung 3.30). Entsprechend folgt, dass die N₂-Bildung bei niedrigeren Temperaturen favorisiert ist, bei denen NO noch adsorbiert vorliegen kann (Daten aus [Bra1995], da die Originalquelle [Fog1964] nicht vorliegt).

Folgende Arbeiten von Nutt et al. [Nut1968, Nut1969] und Pignet et al. [Pig1975] bestätigten weitestgehend die Befunde von Fogel et al. an polykristallinen Pt-Drähten bei 0,1 bis 1,0 Torr. Pignet et al. schlossen dabei auf einen Langmuir-Hinshelwood-Ansatz für die Kinetik, die im Weiteren in diesem Kapitel beschrieben wird [Pig1975].

Gland et al. führten eine Vielzahl von Untersuchungen im UHV Bereich (10⁻⁸ bis 10⁻¹⁰ Torr) an Pt-Einkristallen durch. Hierbei untersuchten sie neben der Reaktion von NH₃ mit Sauerstoff [Gla1978, Gla1980] an Pt(111) und Pt(S)-12 (111)×(111) auch einzelne Reaktionsschritte. Mit Ammoniak wurde die Adsorption an Pt(111) und Pt(S)-6 (111)×(111) [Gla1981], die Koadsorption und Zersetzung mit NO an Pt(S)-12 (111)×(111) [Gla1978b] und die Oberflächenkomplexbildung mit NO auf Pt(111) [Gla1981a] untersucht. Die Adsorption von Sauerstoff wurde an Pt(S)-12 (111)×(111) [Gla1978a, Gla1980b] und an Pt(111) [Gla1980a, Gla1980b, Fis1980a] sowie die Reaktion mit Wasserstoff an Pt(111) [Gla1982] erörtert. Die Bindung von NO an Pt(111) [Gla1980c], an Pt(110) [Gor1981a] und die Bindung bzw. Zersetzung an Pt(100), Pt(110) und Pt(111) [Gor1981] waren ebenso Inhalt von Veröffentlichungen von Gland et al. wie auch die Bindung von H₂O an Pt(111) [Fis1980]. Die Vielzahl von experimentellen Daten aus diesen Veröffentlichungen diente häufig als Grundlage für die Modellbildung von späteren Arbeiten (s. im weiteren Verlauf des Kapitels).

Auch Gland et al. stützten die Ergebnisse von Fogel et al. Darüber hinausgehend konnten sowohl Pignet et al. als auch Gland et al. Zusammenhänge zwischen der Gasphasenzusammensetzung und den zu erwartenden Produkten bei konstanter Oberflächentemperatur des Katalysators treffen. Im

Überschuss von Ammoniak wird ausschließlich N₂ gebildet, wohingegen bei O₂ Überschuss NO das primäre Produkt der Reaktion darstellt [Pig1975, Gla1978].

Mieher et al. [Mie1995] nutzten u. a. EELS zur Untersuchung der Pt(111)-Oberfläche und konnten damit die Oberflächenspezies NH₂, NH und OH detektieren. Daraus schlossen sie auf die schrittweise Spaltung von N-H-Bindungen des NH₃ durch benachbarte Oberflächen-Sauerstoff-Atome (für NH₃) oder -OH-Gruppen (für NH₂ und NH), die als H₂O desorbieren. Adsorbierte H-Atome konnten sie auf der Katalysatoroberfläche nicht detektieren. Die Bildung der Produkte NO und N₂ wurde nach Gleichungen 3.32 bzw. 3.33 postuliert, wobei N₂ direkt mit der Bildung desorbiert und NO nach dessen Bildung auf der Oberfläche verweilen kann [Mie1995]:



Bradley et al. [Bra1995] bestätigten diese schrittweise H-Abstraktion durch benachbarte O-Atome in einer *Molecular Beam* Studie an Pt(111). In einer weiteren Arbeit konnten Bradley et al. [Bra1997] und später auch Garcia-Hernandez et al. [Gar1999] zeigen, dass die NH₃-Adsorption unabhängig von der betrachteten Kristalloberfläche ist.

Bezüglich der Aktivierung von Ammoniak gilt die stufenweise Abstraktion von Wasserstoff durch benachbarte O-Atome bzw. OH-Gruppen auf der Oberfläche als allgemein anerkannter Konsens. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten wird inzwischen davon ausgegangen, dass sowohl OH-Gruppen als auch Oberflächen-O-Atome in jedem Schritt der H-Abstraktion eine Rolle spielen [Bro1999, Sob2003, Sob2004]. Die Bildung des Stickstoffs aus zwei adsorbierten N-Atomen nach Gleichung 3.32 ist ebenso in allen gängigen Modellen berücksichtigt, wie auch die Bildung von NO nach Gleichung 3.33. Unterschiede sind vor allem noch in den Folgereaktionen von adsorbierten NO zu finden. Strittig sind die Möglichkeit zur Readsorption von NO und dessen Zersetzung zu Stickstoff an der Katalysatoroberfläche. Unterschiedliche Ansätze finden sich auch bezüglich der N₂O-Bildung. Sofern N₂O Bestandteil eines Modells ist, wird dieses als Folgeprodukt von adsorbiertem NO mit adsorbiertem N beschrieben. Über die Reversibilität der Lachgasbildung bzw. der Zersetzung besteht bislang kein Konsens.

Für kinetische Modelle essentielle Größen, wie z. B. Aktivierungsenergien, können inzwischen auch einer großen Zahl von Arbeiten mit DFT-Simulationen an verschiedenen Kristalloberflächen entnommen werden. Burch et al. untersuchten sowohl die Bildung von N₂O [Bur2002] an Pt(111) als auch die Zersetzung an Pt(111) und Pt(211) [Bur2004] und konnten dadurch entsprechende Daten zu Aktivierungsenergien und Bindungsenergien erhalten. Ford et al. zeigten in ihrer Arbeit [For2005] Oberflächenbindungsenergien für verschiedene Atome, Moleküle und Molekülfragmente an Pt(111), worunter auch die für die NH₃-Oxidation relevanten Spezies zu finden sind. Die bereits beschriebene, schrittweise Aktivierung von Ammoniak an der Katalysatoroberfläche wurde von Novell-Leruth et al. an Pt(111) und Pt(100) [Nov2005] und Offermans et al. an Pt(111) [Off2006] und später an Pt(100), Pt(111) und Pt(211) [Off2007] mittels DFT analysiert. Zuletzt gelang es Novell-Leruth et al. auch ein detailliertes, mikrokinetisches Modell mit 26 reversiblen Reaktionen an der Pt(100)-Oberfläche zu entwickeln und auf ein 14 Reaktionen-Modell (nicht voll reversibel) durch Sensitivitätsanalyse zu vereinfachen [Nov2008].

Beispiele mechanistischer und kinetischer Modelle der Gesamtreaktion

Als mechanistische bzw. kinetische Modelle, die z. T. auf Daten aus den bereits genannten Arbeiten basieren, werden an dieser Stelle die Vorschläge von Pignet, Rebrov, Scheibe, Krähnert, Traversac und Warner näher dargestellt und diskutiert.

Pignet und Schmidt untersuchten die Ammoniakoxidation an einem elektrisch geheizten Platindraht (bis 1400 °C) im Vakuum bei 0,1 bis 1,0 Torr in einem von ihnen speziell dafür entwickelten Quarzglasreaktor mittels MS-Analytik. Neben der katalytischen Ammoniakoxidation wurden auch die unimolekularen Zersetzungsreaktionen von NO und NH₃ untersucht [Pig1974]. Aus diesen Resultaten und Arbeiten mit Rh- und Pd-Drähten schlossen Pignet und Schmidt auf einfache Langmuir-Hinshelwood Ansätze für die Globalkinetiken der NO- und N₂-Bildung, die in den Gleichungen 3.34 und 3.35 gezeigt sind:

$$r_{NO} = \frac{k_1 \cdot p_{NH_3} \cdot p_{O_2}^{1/2}}{(1 + K_{NH_3} \cdot p_{NH_3}) \cdot (1 + K_{O_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2})} \quad (\text{Gl. 3.34})$$

$$r_{N_2} = \frac{k_2 \cdot p_{NH_3} \cdot p_{NO}}{(1 + k_4 \cdot p_{O_2} + K'_{NH_3} \cdot p_{NH_3})^2} + \frac{k_3 \cdot p_{NH_3}}{1 + k_4 \cdot p_{O_2} + K'_{NH_3} \cdot p_{NH_3}} \quad (\text{Gl. 3.35})$$

Die Gleichungen basieren auf der Annahme, dass die vier Reaktionen (Gl 3.36 bis Gl 3.39) ablaufen:



Sie beschreiben eine nicht kompetitive Adsorption von Sauerstoff und Ammoniak bei der Bildung von NO. Der Sauerstoff wird in diesem Mechanismus dissoziativ adsorbiert. Die Bildung von N₂ wird über die Gleichungen 3.37 bis 3.39 durch unimolekulare Zersetzung von NH₃ oder NO beschrieben oder durch die Reaktion von NO mit NH₃. Dies spiegelt sich in dem Langmuir-Hinshelwood Ansatz für die N₂ Bildung wieder, wobei hierbei von einer kompetitiven Adsorption von NH₃ und Sauerstoff ausgegangen wird. Für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeits- und Adsorptionskonstanten wurden einfache Arrhenius-Ansätze angenommen [Pig1975].

Weitere Arbeiten von Schmidt et al. optimieren die Langmuir-Hinshelwood Ansätze und die darin enthaltenen Parameter, wobei zumeist Untersuchungen im Vakuum genutzt werden. Ein überarbeitetes Modell basierend auf den Arbeiten von Schmidt et al. [Has1985, Has1986, Has1987, Löf1976, Mum1981, Mum1981a, Pig1974, Pig1975, Tak1983] wurde von Hickman und Schmidt 1991 [Hic1991] veröffentlicht. Teile der dort genutzten Resultate entstammen Versuchen zum Andrussow-Verfahren, das ebenfalls von Schmidt et al. untersucht wurde und ebenfalls durch einen Langmuir-Hinshelwood Ansatz beschrieben werden konnte [Has1985, Has1986, Has1987, Wal1988]. Trotz des vergleichsweise einfachen Modells konnte die NO-Selektivität auch in industriellen Reaktoren mit diesem Ansatz gut beschrieben werden [Hic1991]. Keinerlei Berücksichtigung fand die Bildung von N₂O.

Rebrov et al. entwickelten einen Mikrostruktureaktor für geträgerte Katalysatoren mit nachgeschalter und/oder integrierter Kühlung [Reb2001] zur Untersuchung von stark exothermen Reaktionen. Die ersten Versuche zur Kinetik der Ammoniakoxidation wurden in einem Reaktor aus 14 gestapelten Aluminiumplatten, die jeweils sieben halbzylindrische Reaktionsräume mit einem Durchmesser von $280\text{ }\mu\text{m}$, eine Tiefe von $140\text{ }\mu\text{m}$ und eine Länge von 9 mm hatten, durchgeführt. Das Aluminium in den Reaktionsräumen wurde anodisch unter Zusatz von Oxalsäure zu Al_2O_3 (bis zu einer Tiefe von ungefähr $25\text{ }\mu\text{m}$) umgesetzt und diente somit zugleich als Trägermaterial. Dieses konnte mit Pt ($3,5\text{ }\%\text{ g g}^{-1}$) als Katalysator durch Imprägnierung beladen, kalziniert und anschließend mit H_2 reduziert werden. Vor den Messungen unter *steady-state* Bedingungen wurden die Katalysatoren für 12 h mit $6\text{ }\%\text{ (L L}^{-1}\text{) NH}_3$ in Sauerstoff eingefahren. Für die Messungen konnte der Ammoniakanteil von 2 bis $12\text{ }\%\text{ (L L}^{-1}\text{)}$ variiert werden. Sauerstoff wurde zwischen 10 und $88\text{ }\%\text{ (L L}^{-1}\text{)}$ variiert. Als Inertes wurde Helium eingesetzt. Der Gesamtvolumenstrom entsprach $2,0$ bis $5,5\text{ L min}^{-1}$ (bei Normbedingungen). Die Analytik der Produkte erfolgte mittels GC. [Reb2001, Reb2002].

Die Modellierung erfolgte mit Hilfe von 19 Oberflächenreaktionen deren Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren aus literaturbekannten *Surface Science* Untersuchungen entnommen wurde. Die Literaturwerte wurden mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse angepasst und eine Sensitivitätsanalyse der einzelnen Reaktionen durchgeführt. Hierdurch konnte das Modell auf 13 Einzelreaktionen vereinfacht werden. Es enthielt bereits eine Diskriminierung zwischen zwei unterschiedlichen Adsorptionsplätzen für N-haltige bzw. O-haltige Oberflächenspezies und wurde sowohl in einem PFR-Modell als auch in einer kompletten Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen, durch Nutzung von CFD-Simulationen mit gekoppelter Reaktionskinetik, genutzt [Reb2002].

Das so erhaltene Modell zeigte sich als valide für den Temperaturbereich von 130 bis $325\text{ }^\circ\text{C}$ [Reb2002, Reb2003]. Nachteil des Modells ist, dass unter diesen Bedingungen die Bildung von NO erst im Bereich von $300\text{ }^\circ\text{C}$ einsetzt und somit nur geringe Mengen des industriell relevanten Produkts detektiert werden konnten. Im Gegensatz zu UHV-Untersuchungen konnte hier jedoch die Bildung von N_2O beobachtet werden, die ihr Maximum bei $320\text{ }^\circ\text{C}$ durchlief. Vollumsatz wurde bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht [Reb2002, Reb2003].

Rebrov et al. optimierten in der Folge ihren Versuchsaufbau [Reb2003a] und nutzen für eine weitere Untersuchung einen Mikrostruktureaktor mit integrierter Kühlung (*Microstructured Reactor/Heat-Exchanger*: MRHE), der auch Untersuchungen innerhalb der Explosionsgrenzen von Ammoniak in Sauerstoff zuließ [Reb2003].

Dadurch entwickelten sie das kinetische Modell weiter. Hierzu wurden wiederum Ergebnisse aus der *Surface Science* Literatur genutzt. Der Hauptunterschied zum ersten Modell liegt darin, dass adsorbierter Stickstoff nicht die gleichen Adsorptionsplätze belegt wie die restlichen N-haltigen Spezies (in der Folge immer mit $\{ \}_b$ bezeichnet) belegt, sondern mit den O-haltigen Spezies um die Adsorptionsplätze konkurriert (in der Folge immer mit $\{ \}_a$ bezeichnet) [Reb2003]. Daraus folgen die 13 in Tabelle 3.4 dargestellten Reaktionen des Modells. Das Schema des Mechanismus ist in Abbildung 3.14 gezeigt.

Tabelle 3.4: Mechanistisches Modell für die Pt-katalysierte Ammoniakoxidation nach Rebrov et. al. [Reb2003].

Reaktion	Reaktionsgleichung
R1	$\text{NH}_3 + \{\}_b \rightarrow \{\text{NH}_3\}_b$
R2	$\{\text{NH}_3\}_b \rightarrow \text{NH}_3 + \{\}_b$
R3	$\text{O}_2 + 2 \{\}_a \rightarrow 2 \{\text{O}\}_a$
R4	$2 \{\text{O}\}_a \rightarrow \text{O}_2 + 2 \{\}_a$
R5	$\{\text{NH}_3\}_b + 3 \{\text{O}\}_a + \{\}_a \rightarrow \{\text{N}\}_a + 3 \{\text{OH}\}_a + \{\}_b$
R6	$2 \{\text{N}\}_a \rightarrow \text{N}_2 + 2 \{\}_a$
R7	$\{\text{N}\}_a + \{\text{O}\}_a + \{\}_b \rightarrow \{\text{NO}\}_b + 2 \{\}_a$
R8	$\{\text{NO}\}_b + 2 \{\}_a \rightarrow \{\text{N}\}_a + \{\text{O}\}_a + \{\}_b$
R9	$\{\text{NO}\}_b \rightarrow \text{NO} + \{\}_b$
R10	$\{\text{N}\}_a + \{\text{NO}\}_b \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \{\}_a + \{\}_b$
R11	$\text{N}_2\text{O} + \{\}_a \rightarrow \text{N}_2 + \{\text{O}\}_a$
R12	$2 \{\text{OH}\}_a \rightarrow \{\text{O}\}_a + \{\}_a + \text{H}_2\text{O}$
R13	$\text{H}_2\text{O} + \{\text{O}\}_a + \{\}_a \rightarrow 2 \{\text{OH}\}_a$

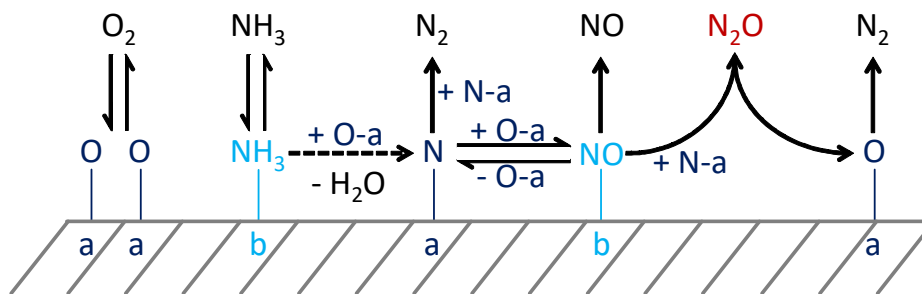


Abbildung 3.14: Mechanistischer Vorschlag nach Rebrov et al. [Reb2002, Reb2003a]. Gestrichelter Pfeil steht für zusammengefasste Reaktionsschritte.

Besonderheiten des Mechanismus von Rebrov et al. sind, neben den zwei verschiedenen Adsorptionszentren, die direkte Desorption bei der Bildung von N_2 und N_2O (R10 bzw. R11), die irreversible Desorption von NO (R9) und die Möglichkeit zur Readsorption von N_2O und direkter Zersetzung zu N_2 (R11). In Reaktion (R4) sind die Reaktionsschritte zur schrittweisen Wasserstoffabstraktion vom Ammoniak in einem Reaktionsschritt zusammengefasst worden [Reb2002, Reb2003]. Das Modell zeigte sich über einen weiteren Bereich stabiler im Vergleich zu dem vorhergehenden. Über Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen (durch CFD-Simulationen analog zu [Reb2002]) konnte das Verhalten des Reaktors von 130 bis 360 °C beschrieben werden [Reb2003]. Das Modell stellte eine signifikante Verbesserung zu vorhergehenden Arbeiten dar und berücksichtigte auch Ergebnisse aus der *Surface Science* und DFT-Forschung. Allerdings beschränkt sich die Validität des Modells auf geträgerte Katalysatoren in einem vergleichsweise geringen Temperaturbereich, wodurch eine Extrapolation auf industrielle Bedingungen schwer möglich ist. Zumal das Modell die Massentransportlimitierung nicht berücksichtigt, da diese im gegebenen Temperaturbereich keinen bzw. kaum einen Einfluss auf die Reaktion hat.

Scheibe et al. publizierten 2005 ein Modell, das auf Untersuchungen an Einkristalloberflächen von Platin basiert [Sch2005, Sch2005a]. Experimentell [Sch2005] untersuchten sie hierzu die gestuften Pt(111)-Einkristalle Pt(533) und Pt(443) bei Drücken von 10^{-5} bis 10^{-4} mbar. Das genutzte UHV-System bestand aus LEED, TEM, AES und einem QMS zur Analyse der Produkte. Im Rahmen der Versuche

wurden Temperaturbereiche von 400 K bis 1100 K (durch externe Zuheizung) in Form von Temperatur-Rampen von 50 bzw. 100 K min⁻¹ und Variation der Feed-Zusammensetzung (Anteil O₂ zu NH₃) untersucht. Pt(533) zeigte dabei eine zwei bis vierfach höhere Aktivität als Pt(443) [Sch2005].

Das verwendete Modell basiert auf zwölf Reaktionsgleichungen, die in Tabelle 3.5 aufgeführt sind. Ein Schema des Mechanismus ist in Abbildung 3.15 dargestellt.

Tabelle 3.5: Mechanistisches Modell für die Pt-katalysierte Ammoniakoxidation nach Scheibe et. al. [Sch2005, Sch2005a].

Reaktion	Reaktionsgleichung
S1	$\text{NH}_3 + \{\} _a \rightarrow \{\text{NH}_3\} _a$
S2	$\{\text{NH}_3\} _a \rightarrow \text{NH}_3 + \{\} _a$
S3	$\text{O}_2 + 2 \{\} _a \rightarrow 2 \{\text{O}\} _a$
S4	$2 \{\text{O}\} _a \rightarrow \text{O}_2 + 2 \{\} _a$
S5	$\{\text{NH}_3\} _a + \{\text{O}\} _a + 2 \{\} _a \rightarrow \{\text{N}\} _a + \{\text{OH}\} _a + 2 \{\text{H}\} _a$
S6	$2 \{\text{N}\} _a \rightarrow \text{N}_2 + 2 \{\} _a$
S7	$\{\text{N}\} _a + \{\text{O}\} _a \rightarrow \{\text{NO}\} _a + \{\} _a$
S8	$\{\text{NO}\} _a + \{\} _a \rightarrow \{\text{N}\} _a + \{\text{O}\} _a$
S9	$\{\text{NO}\} _a \rightarrow \text{NO} + \{\} _a$
S10	$\{\text{O}\} _a + \{\text{H}\} _a \rightarrow \{\text{OH}\} _a + \{\} _a$
S11	$\{\text{OH}\} _a + \{\text{H}\} _a \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \{\} _a$
S12	$2 \{\text{H}\} _a \rightarrow \text{H}_2 + 2 \{\} _a$

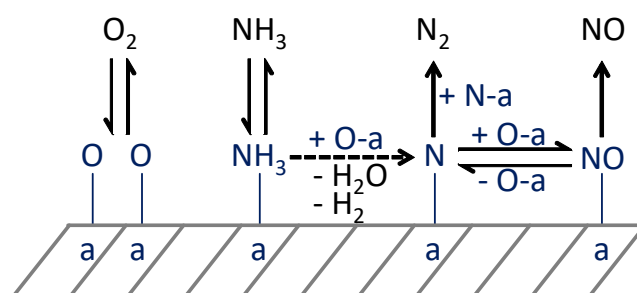


Abbildung 3.15: Mechanistischer Vorschlag nach Scheibe et al. [Sch2005, Sch2005a]. Gestrichelter Pfeil steht für zusammengefasste Reaktionsschritte.

Die kinetischen Daten wurden zum großen Teil der Literatur aus anderen UHV-Untersuchungen an verschiedenen Einkristalloberflächen entnommen und zum Teil (vier Reaktionen) an die experimentellen Ergebnisse aus eigenen *steady-state* Versuchen angepasst. Annahmen des Modells sind die Äquivalenz aller Adsorptionsplätze und aller präexponentiellen Faktoren sowie die irreversible Desorption der Produkte NO und N₂. Es enthält keine Bildung von N₂O, da diese unter UHV-Bedingungen nicht beobachtet werden kann. Zudem wurde auch hier, analog zu Rebrov et al. [Reb2002, Reb2003a], die stufenweise Abstraktion von Wasserstoff von Ammoniak in eine zusammengefasste Reaktion übertragen (S5), da keine Daten für die einzelnen Reaktionsschritte vorlagen. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird die erste Abstraktion eines Wasserstoffatoms von Ammoniak angenommen [Sch2005a].

Im Gegensatz zu Rebrov et al. [Reb2002, Reb2003a] beinhaltet dieser Mechanismus auch eine Wasserstoffoberflächenspezies, die entsprechende Reaktionen mit Oberflächenhydroxylgruppen (S11),

adsorbiertem Sauerstoff (S10) oder mit sich selbst zu desorbiertem Wasserstoff (S12) eingehen kann [Sch2005a].

Schwachpunkt dieses Modells ist die Nichtberücksichtigung der N_2O -Bildung. Des Weiteren wurden die Versuche bei sehr geringem Umsatz ($X_{NH_3} \approx 1\%$) durchgeführt, wodurch keine Readsorption und Folgereaktionen beobachtet werden konnten. Die erhaltenen Ergebnisse des Modells konnten die Resultate der Experimente im Überschuss an Sauerstoff gut beschreiben; ebenso auch den Einfluss der Temperatur. Im Überschuss von Ammoniak zeigte das Modell hingegen Schwächen [Sch2005a]. Inwiefern das Modell auf industriell relevante Bedingungen übertragbar ist, wurde in den Arbeiten nicht diskutiert.

Krähnert et al. [Kra2005, Kra2008] publizierten ein Modell im direkten Vergleich zu den beiden vorhergehenden von Rebrov et al. und Scheibe et al. Um die Modelle vergleichen zu können, implementierte Krähnert die Bildung von N_2O als weiteren Reaktionsschritt in Scheibes Vorschlag. Als Basis für Krähnerts Modell dient Rebrov et al. aus [Reb2003a]. Die Unterschiede liegen darin, dass er als Modelloberfläche Pt(111) im Gegensatz zu Pt(100) aus Rebrovs Arbeiten zu Grunde legt. Hieraus resultiert, dass Ammoniak als einzige beteiligte Spezies einen eigenen Adsorptionsplatz (in der Folge mit $\{ \}_b$ bezeichnet) einnimmt. Alle anderen Adsorbate konkurrieren um die gleichen Adsorptionsplätze (in der Folge mit $\{ \}_a$ bezeichnet). Zudem wird an dieser Kristalloberfläche die Zersetzung von adsorbiertem NO nicht beobachtet, weshalb die Rückreaktion der NO-Bildung vernachlässigt wird. Diese Annahmen werden getroffen, da (111) Oberflächen als thermodynamisch stabilste gelten und somit an der Oberfläche von Metallen dominierend vorliegen [Kra2005, Kra2008].

Eine Übersicht über die berücksichtigten Elementarreaktionsschritte nach Krähnert et al. ist in Tabelle 3.6 aufgeführt und das zugehörige Reaktionsschema ist in Abbildung 3.16 zu finden.

Tabelle 3.6: Mechanistisches Modell für die Pt-katalysierte Ammoniakoxidation nach Krähnert et. al. [Kra2005, Kra2008].

Reaktion	Reaktionsgleichung
K1	$NH_3 + \{ \}_b \rightarrow \{NH_3\}_b$
K2	$\{NH_3\}_b \rightarrow NH_3 + \{ \}_b$
K3	$O_2 + 2 \{ \}_a \rightarrow 2 \{O\}_a$
K4	$2 \{O\}_a \rightarrow O_2 + 2 \{ \}_a$
K5	$2 \{NH_3\}_b + 3 \{O\}_a \rightarrow 2 \{N\}_a + 3 H_2O + \{ \}_a + 2 \{ \}_b$
K6	$2 \{N\}_a \rightarrow N_2 + 2 \{ \}_a$
K7	$\{N\}_a + \{O\}_a \rightarrow \{NO\}_a + \{ \}_a$
K8	$\{NO\}_a \rightarrow NO + \{ \}_a$
K9	$NO + \{ \}_a \rightarrow \{NO\}_a$
K10	$\{N\}_a + \{NO\}_b \rightarrow N_2O + \{ \}_a + \{ \}_b$

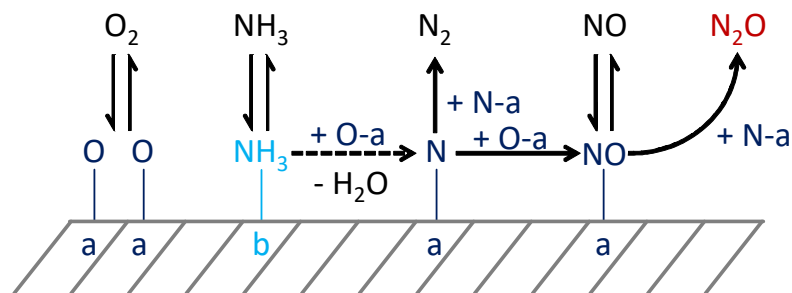


Abbildung 3.16: Mechanistischer Vorschlag nach Krähnert et al. [Kra2005, Kra2008]. Gestrichelter Pfeil steht für zusammengefasste Reaktionsschritte.

Experimentell erhielt Krähnert Daten aus einem Mikrostrukturreaktor mit Pt-Folie als Katalysator. Die Analytik erfolgte mittels QMS. Die Versuche wurden mit lediglich 3 % NH₃ (L L⁻¹) durchgeführt, wodurch die Temperatur im Reaktor zwischen 286 und 385 °C durch externes Heizen isotherm gehalten werden konnte [Kra2005, Kra2008]. Näheres zu Krähnerts Versuchsaufbau ist im Kapitel 3.5.4. beschrieben.

Im Vergleich zu Rebrov et al. und Scheibe et al. berücksichtigt Krähnert et al. auch die Readsorption von NO aus der Gasphase (K9). Die stufenweise Abstraktion von Wasserstoff vom adsorbierten Ammoniak ist auch in diesem Modell zu einem Reaktionsschritt zusammengefasst (K5), wobei bei Krähnert et al. keine adsorbierten H-Spezies auf der Oberfläche berücksichtigt werden. Die kinetischen Parameter wurden durch ein *Fitting* erhalten [Kra2005, Kra2008].

Mit dem Modell kann der Einfluss der Feedzusammensetzung gut und der Einfluss der Temperatur moderat beschrieben werden. Hierfür wird der Einfluss der sich verändernden Katalysatoroberfläche (s. Kapitel 3.5.3.) verantwortlich gemacht. Die erhaltenen kinetischen Daten wurden auf eine typische Mitteldruckanlage ($p = 4$ bar abs., 10,5 % NH₃ in Luft (L L⁻¹), $T_{\text{Reaktion}} = 900$ °C) extrapoliert und zeigten hierbei die korrekten Trends bezüglich der Selektivitäten. Abweichungen hierbei sind mit der Vernachlässigung von Massen- und Wärmetransportprozessen begründet, die unter industriellen Bedingungen zu berücksichtigen sind [Kra2005, Kra2008].

Traversac [Tra2007] und darauf aufbauend Warner et al. [War2013, War2015] publizierten das bisher umfangreichste Modell der Ammoniakoxidation mit insgesamt 44 Elementarreaktionen (22 reversiblen Reaktionen) unter Berücksichtigung von sowohl möglichen Gasphasenreaktionen als auch der Stofftransportlimitierung. Die Elementarreaktionen sind in Tabelle 3.7 aufgeführt und ein Schema des postulierten Mechanismus ist in Abbildung 3.17 dargestellt. Nicht dargestellt sind hier die Gasphasenreaktionen, die im Modell mit berücksichtigt wurden.

Tabelle 3.7: Mechanistisches Modell für die Pt-katalysierte Ammoniakoxidation nach Traversac [Tra2007].

Reaktion	Reaktionsgleichung
T1+2	$\text{NH}_3 + \{ \}_a \rightleftharpoons \{\text{NH}_3\}_a$
T3+4	$\text{O}_2 + 2 \{ \}_a \rightleftharpoons 2 \{\text{O}\}_a$
T5+6	$\text{H}_2\text{O} + \{ \}_a \rightleftharpoons \{\text{H}_2\text{O}\}_a$
T7+8	$\text{H}_2 + 2 \{ \}_a \rightleftharpoons 2 \{\text{H}\}_a$
T9+10	$\{\text{NH}_3\}_a + \{\text{O}\}_a \rightleftharpoons \{\text{NH}_2\}_a + \{\text{OH}\}_a$
T11+12	$\{\text{NH}_2\}_a + \{\text{O}\}_a \rightleftharpoons \{\text{NH}\}_a + \{\text{OH}\}_a$
T13+14	$\{\text{NH}\}_a + \{\text{O}\}_a \rightleftharpoons \{\text{N}\}_a + \{\text{OH}\}_a$
T15+16	$\{\text{NH}_3\}_a + \{\text{OH}\}_a \rightleftharpoons \{\text{NH}_2\}_a + \{\text{H}_2\text{O}\}_a$
T17+18	$\{\text{NH}_2\}_a + \{\text{OH}\}_a \rightleftharpoons \{\text{NH}\}_a + \{\text{H}_2\text{O}\}_a$
T19+20	$\{\text{NH}\}_a + \{\text{OH}\}_a \rightleftharpoons \{\text{N}\}_a + \{\text{H}_2\text{O}\}_a$
T21+22	$\{\text{NH}_3\}_a + \{ \}_a \rightleftharpoons \{\text{NH}_2\}_a + \{\text{H}\}_a$
T23+24	$\{\text{NH}_2\}_a + \{ \}_a \rightleftharpoons \{\text{NH}\}_a + \{\text{H}\}_a$
T25+26	$\{\text{NH}\}_a + \{ \}_a \rightleftharpoons \{\text{N}\}_a + \{\text{H}\}_a$
T27+28	$\{\text{O}\}_a + \{\text{H}\}_a \rightleftharpoons \{\text{OH}\}_a + \{ \}_a$
T29+30	$\{\text{H}_2\text{O}\}_a + \{\text{O}\}_a \rightleftharpoons 2 \{\text{OH}\}_a$
T31+32	$\{\text{OH}\}_a + \{\text{H}\}_a \rightleftharpoons \{\text{H}_2\text{O}\}_a + \{ \}_a$
T33+34	$\{\text{N}\}_a + \{\text{O}\}_a \rightleftharpoons \{\text{NO}\}_a + \{ \}_a$
T35+36	$\text{NO} + \{ \}_a \rightleftharpoons \{\text{NO}\}_a$
T37+38	$2 \{\text{N}\}_a \rightleftharpoons \text{N}_2 + 2 \{ \}_a$
T39+40	$\{\text{NO}\}_a + \{\text{N}\}_a \rightleftharpoons \{\text{N}_2\text{O}\}_a + \{ \}_a$
T41+42	$\{\text{N}_2\text{O}\}_a \rightleftharpoons \text{N}_2 + \{\text{O}\}_a$
T43+44	$\text{N}_2\text{O} + \{ \}_a \rightleftharpoons \{\text{N}_2\text{O}\}_a$

Die volle Reversibilität aller Reaktionsschritte, der ausführliche Mechanismus der Ammoniak Aktivierung durch schrittweise Wasserstoff-Abstraktion (T9-26) und die Berücksichtigung der Oberflächenreaktionen von Wasser, Hydroxylgruppen und Wasserstoff (T27-32) stellen die Hauptunterschiede zu den bisher genannten mikrokinetischen Modellen dar. Zudem ist die Zersetzungsreaktion von N_2O durch Reaktion mit Oberflächen-O zu N_2 berücksichtigt (T41+42). Im Gegensatz zu anderen Modellen geht Traversac von einem äquivalenten Adsorptionsplatz für alle zehn Oberflächenspezies aus.

Grundlage des Modells stellt die Pt(111) Oberfläche dar. Analog zu Krähnert wurde diese Kristallstruktur als die thermodynamisch stabilste und damit vorrangig in polykristallinen Strukturen vorliegend beschrieben [For2005, Tra2007, Kra2005, Kra2008]. Die thermodynamischen Daten für die Oberflächenadsorbate sowie die kinetischen Parameter an Pt(111) wurden der Literatur (zumeist *Surface Science* oder DFT-Simulationen) entnommen. Die Ausnahme stellt hierbei die Bildung und Zersetzung von N_2O dar (T39-42), die mit Hilfe der Übergangszustandstheorie berechnet wurden [Tra2007].

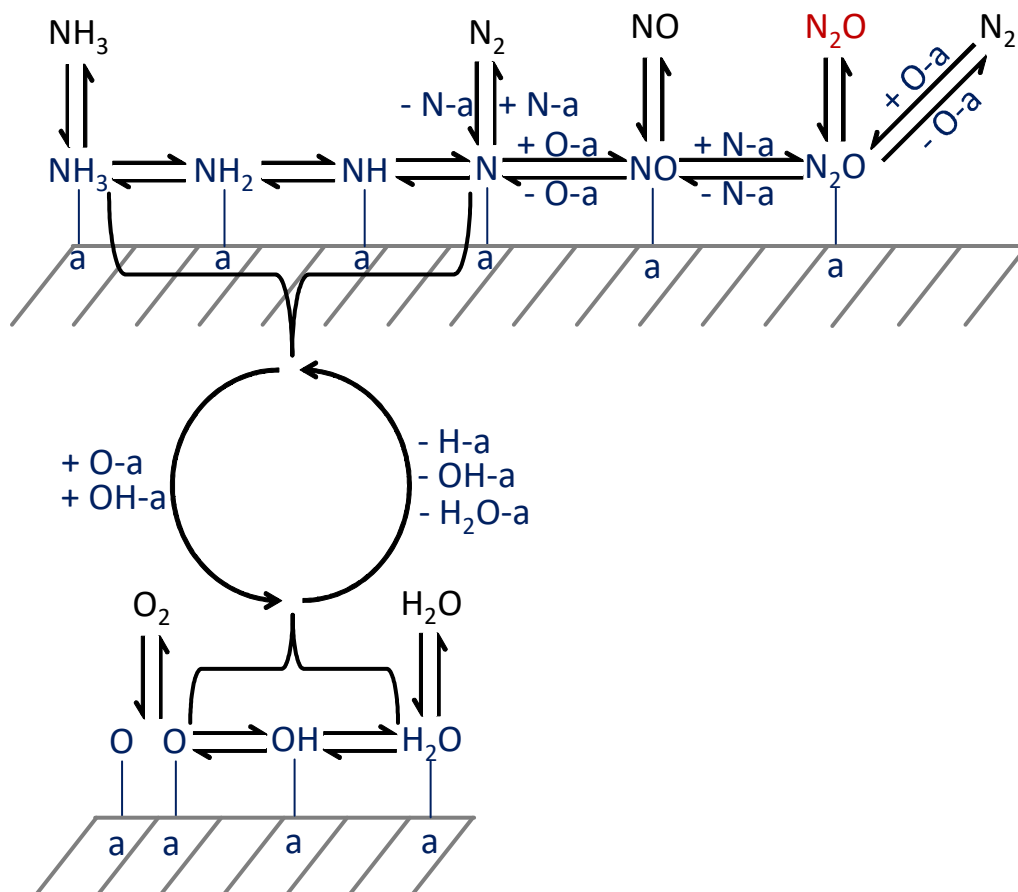


Abbildung 3.17: Mechanistischer Vorschlag nach Traversac [Tra2007].

Auf der experimentellen Ebene kamen Pt-Rohre als Katalysatoren zum Einsatz, in denen Ammoniak unter verdünnten Bedingungen (1000 ppm (L L^{-1})) umgesetzt wurde. Eine genaue Beschreibung der Versuchsanordnung und der Bedingungen sind in Kapitel 3.5.4. zu finden. Neben den Reaktionen am Platinkatalysator wurden in der Arbeit auch Gasphasenreaktionen zwischen den beteiligten Komponenten untersucht [Tra2007].

Zur Lösung des Modells nutzte Traversac die Software *CHEMKIN*. Diese ermöglicht die Kopplung von homogenen Gasphasenreaktionen, heterogenen Reaktionen am Katalysator und die Berücksichtigung des Massentransports über thermodynamische Daten der Gasphasenkomponenten. Zur Übertragung seines Versuchsaufbaus in das Modell unterteilte er seinen Reaktor in drei Zonen. Der Eingang, in dem Sauerstoff und Ammoniak gemischt werden, wird als CSTR mit Gasphasenreaktionen betrachtet. Das Platinrohr wird als SFR (*Shear-layer Flow Reactor*) implementiert. Dieses Modell in *CHEMKIN* berücksichtigt im Gegensatz zu einem PFR Grenzschichten an der Reaktorwandung, radiale Diffusion und verschiedene Wärmetransportphänomene in laminaren Rohren. Im SFR wurden sowohl homogene als auch heterogene Reaktionen berechnet. Der Reaktorausgang wurde durch einen PFR simuliert, in dessen Inneren ausschließlich Gasphasenreaktionen angenommen wurden [Tra2007].

Daten zum Massentransport wurden der *CHEMKIN*-Bibliothek entnommen. Thermodynamische Daten und die Gasphasenreaktionen stammen aus dem ÅÅ Mechanismus der Åbo Academy in Finnland [Zab2008]. Dieser wurde ursprünglich zur Beschreibung der Pyrolyse von Treibstoffen aus Biomasse entwickelt und enthält auch Reaktionen der N-Komponenten aus der Verbrennung [Zab2008]. 133 Reaktionen sowie die thermodynamischen Daten von allen Gasphasenkomponenten in Form von

Polynomen wurden dieser Arbeit entnommen und in das *CHEMKIN*-Modell implementiert. Der Einfluss der Gasphasenreaktionen wurde jedoch insgesamt als gering bewertet [Tra2007].

Das mikrokinetische Modell von Traversac beschreibt seine experimentellen Daten qualitativ gut, die berechneten Werte für die NO_x-Selektivitäten sind jedoch höher als im Experiment. Eine Extrapolation auf industrielle Bedingungen wurde durchgeführt, ergab für diesen Fall eine zu niedrige NO-Selektivität. Durch eine Sensitivitätsanalyse wurden abschließend kritische kinetische Parameter identifiziert, die zur Optimierung des Modells beitragen können [Tra2007].

Warner griff das mikrokinetische Modell von Traversac auf [War2013, War2015]. Er erweiterte das Modell um ein komplexeres, für die Ammoniakoxidation spezifisches Massentransportmodell aus der Literatur [Sha1975] für jede Spezies zum und vom Katalysator. Mit dem so erhaltenen Modell konnten diverse experimentelle Werte aus älteren Studien und aus Warners Arbeit beschrieben werden [War2013, War2015].

Warners experimentellen Arbeiten wurden unter nahezu industriellen Bedingungen und mit kommerziellen Netzkatalysatoren durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung der Arbeiten ist im Kapitel 3.5.4. zu finden. Eine Besonderheit der experimentellen Daten besteht darin, dass Warner bei allen Versuchen mit Wasser als Feedzusatz gearbeitet hat [War2013, War2015].

Neben der Erweiterung von Traversacs Modell erarbeitete Warner ein Modell zur Berechnung der Netztemperatur. Hierbei wurden sowohl alle Wärmetransportprozesse inklusive dem Verlust durch Strahlung als auch die Möglichkeit zur elektrischen Heizung der Netze, die in Warners Versuchsaufbau realisiert wurde, berücksichtigt [War2013].

Zusammenfassend wurde hier ein Überblick über kinetische und mechanistische Modelle der Pt-katalysierten NH₃-Oxidation von globalen Ansätzen aus den 1970er Jahren bis hin zu detaillierten mikrokinetischen Modellen (z. T. mit implementiertem Massentransport) gegeben. Die Arbeiten enthalten alle unterschiedlichste Annahmen und Vereinfachungen und sind entsprechend nur in begrenzten Bereichen gültig. So basieren die meisten kinetischen Daten aus UHV-Experimenten und können nicht ohne weiteres auf industrielle Bedingungen übertragen werden. Deshalb sind Vorhersagen auf Grund der gezeigten Modelle noch heute herausfordernd und nur bedingt zufriedenstellend möglich. Nichtsdestotrotz zeigen alle mikrokinetischen Arbeiten einen Konsens bezüglich des Oberflächenmechanismus, wenn sich diese auch in Einzelheiten und ihrer Detailtiefe unterscheiden. An dieser Stelle können zukünftige Arbeiten anknüpfen und die Modelle durch kinetische Daten weiterentwickeln. Zuletzt muss der Einfluss der Katalysatorgeometrie prädiktiv ermöglicht werden. Warner zeigte hierzu einen ersten Ansatz. Durch Nutzung eines literaturbekannten Massentransportmodells konnte er zwei Netzgeometrien diskriminieren und Vorhersagen bezüglich ihrer Selektivitäten treffen [War2013]. Hierauf aufbauend ist ein breiteres Verständnis des fluiddynamischen Einflusses auf den Reaktionsverlauf notwendig.

3.5.3. Oberflächenrestrukturierung von Pt-Katalysatoren

Wie bereits zuvor in Kapitel 3.3. beschrieben hängen die Leistungsfähigkeit und die Kampagnendauer maßgeblich von Um- und Abbauvorgängen des Katalysators ab [Thi2000]. Die Vorgänge, die zu diesen Veränderungen führen, sind Gegenstand diverser wissenschaftlicher Arbeiten. Im Folgenden sollen die Mechanismen der Restrukturierung sowie deren bekannter Einfluss auf den Reaktionsverlauf aufgezeigt werden.

Bereits 1919 beschrieb Parson [Par1919] die Veränderungen der Katalysatoroberfläche und die damit einhergehende verbesserte Aktivität. Es wurde eine graue, schwammartige Oberfläche beschrieben [Par1919]. Einen Überblick über frühe Arbeiten und Beobachtungen zur Oberflächenrestrukturierung geben Flytzani-Stephanopoulos und Schmidt [Fly1979]. Die Oberflächenstrukturen werden, aufgrund ihres voluminösen Kopfs, der mit einem dünneren Stiel mit der Platinoberfläche verbunden ist, als blumenkohlartig (*cauliflowers*) beschrieben [Nil2001, Han2005]. Abbildung 3.18a zeigt eine REM-Aufnahme eines Pt/Rh-Webnetzes nach 5 h Reaktionszeit im 1 cm Reaktor. Abbildung 3.18b zeigt eine schematische Darstellung einer schematischen *cauliflower*.

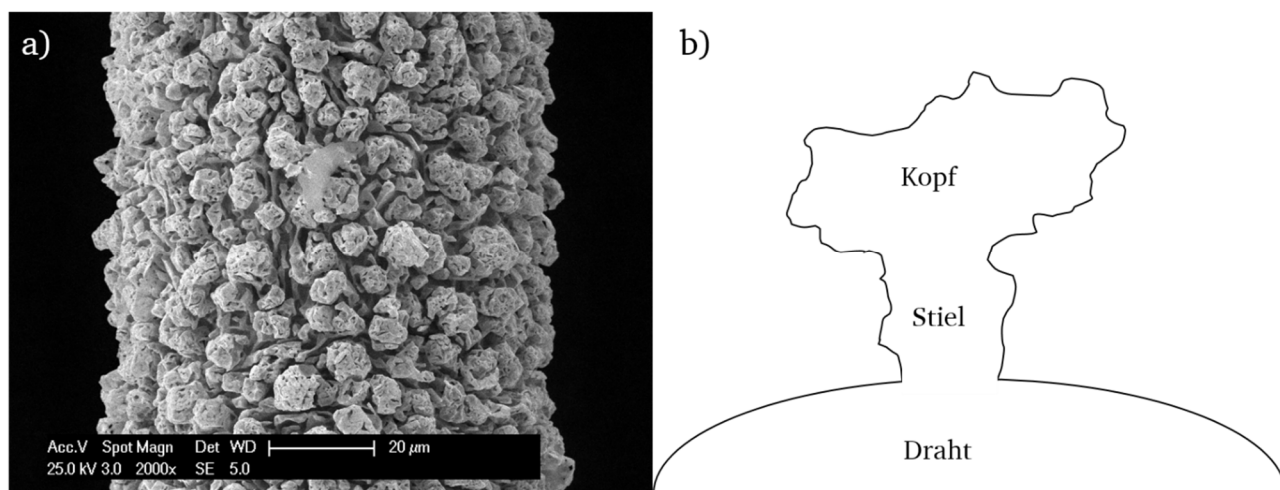


Abbildung 3.18: a) REM-Aufnahme eines Webnetzes aus 90 % Pt / 10 % Rh (g g^{-1}) nach 5 h Reaktionszeit im 10 mm Laborreaktor. b) Schematisches Bild einer *Cauliflower*-Struktur.

Die Beobachtung der Oberflächenveränderung an Pt-Katalysatoren in der Ammoniakoxidation treten makroskopisch nur bei Atmosphärendruck oder höheren Drücken auf [Bae2005]. Allerdings konnten auf atomarer Ebene auch Umbaureaktionen in UHV Versuchen beobachtet werden [Sch2003a]. Generell wird bei den Umbauprozessen auf der Oberfläche zwischen „*thermal etching*“ und „*catalytic etching*“ unterschieden. *Thermal etching* beschreibt die Oberflächenveränderung bei hohen Temperaturen in inerten Medien. *Catalytic etching* beschreibt die Veränderung der Oberflächen in Reaktionsmedien.

Für reines Pt und eine Pt/Rh-Legierung mit 90 % Pt und 10 % Rh (g g^{-1}) Anteil untersuchten Fjellvåg et al. [Nil2001] das *thermal etching*. Hierzu führten sie Versuche mit elektrisch geheizten Einzeldrähten bei 950 °C Drahttemperatur für 70 h in Argon, Sauerstoff und Ammoniak bei Atmosphärendruck durch. In Argon bildeten sich auf der Oberfläche Furchen, Stufen und Terrassen unabhängig von der Legierung. Ähnlich war das Verhalten in Ammoniak. In Sauerstoffatmosphäre kam es zum Pt-Transport von heißeren Drahtstellen zu kälteren. Dabei traten Löcher in den heißeren Stellen und neu gebildete (bei reinem Pt kleinere, bei Pt/Rh größere), orthorombische Kristalle an kälteren Stellen des Drahtes auf [Nil2001]. Damit konnte gezeigt werden, dass weder Ammoniak noch Sauerstoff alleine für die beobachteten Oberflächenveränderungen verantwortlich sind und *thermal etching* eine untergeordnete Rolle spielt.

Für das *catalytic etching* wurden verschiedene Mechanismen postuliert, wobei Pt immer an heißen Stellen in eine flüchtige Form (meist als volatiles PtO_2 beschrieben) überführt und an kalten Stellen als elementares Pt wieder abgeschieden wird.

Philips et al. untersuchten die Oberflächenveränderungen durch *thermal etching* und *catalytic etching* bei der Oxidation von Ethen und Wasserstoff an Platinfolie. Platin benötigt nach ihrer Theorie Radikale

(C_2H_4^* oder O_2H^*), um in die Gasphase zu gelangen. Durch homogene Reaktion der Radikale in der Gasphase werden Cluster gebildet, die schließlich auf die Pt-Oberfläche zurückfallen und dort die Oberflächenstruktur aufwachsen lassen [Wu1985, Wu1988, Hes1992, Dea1988].

Lyubovsky und Barelko führten Versuche zum *catalytic etching* unter Ammoniakoxidationsbedingungen durch. Dabei inertisierten sie Teile des Katalysators mit Gold, wodurch kalte Stellen entstanden. An diesen Stellen schied sich eine Art Pt-Wolle ab. Ihrer Theorie nach führt die Reaktion zu lokalen *Hotspots* an denen Pt sublimiert werden kann. Diese lokal höheren Temperaturen werden damit begründet, dass das System nicht im Gleichgewicht steht und somit die Energie der Reaktion nicht vollständig an das Pt-Gitter in Form von Vibrationen weitergegeben werden kann. Die Abscheidung wird als Dampf-Flüssig-Fest-Prozess beschrieben, bei dem Pt aus der Gasphase an kälteren Stellen durch eine flüssige Oberfläche gefangen wird [Lyu1994].

McCabe et al. beschreiben die Diffusion von Sauerstoff in vorhandene Löcher und Spalten auf der Pt-Oberfläche. Im Inneren ist die Aktivität des Sauerstoffs lokal erhöht, was zur Bildung von PtO_2 führt. Dieses zersetzt sich auf der Oberfläche um die Löcher und Spalten herum auf Grund der dort verringerten Aktivität des Sauerstoffs [McC1986]. Damit kann die Lochbildung bzw. Vergrößerung auf der Oberfläche beschrieben werden. Jedoch beschreibt dieser Mechanismus nicht das Aufwachsen dreidimensionaler *Cauliflower*-Strukturen [Nil2001].

Fjellvåg et al. untersuchten die Ammoniakoxidation an industriellen, elektrisch geheizten Pt/Rh-Drähten (90 % Pt und 10 % Rh (g g^{-1})) in einer Durchflussapparatur bei 10^{-3} mbar und bei Atmosphärendruck. Zusätzlich bauten sie einen elektrisch geheizten Draht in eine modifizierte Formierungskammer eines MS ein. Dieser Aufbau bewies die Existenz von Pt-, PtO- und PtO_2 -Ionen in der Gasphase. Das Aufwachsen der Strukturen wird beschrieben als der Übergang von Pt bzw. Rh in die Gasphase an Reaktionszentren und dem Abscheiden an kälteren, in die Gasphase hineinragenden Stellen. Hierdurch entsteht ein dendritisches Wachstum, das zu den blumenkohlartigen Strukturen führt. Durch wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX) konnte sie zeigen, dass der Rhodiumanteil in einem *Cauliflower* deutlich höher - etwa um Faktor zwei - ist als im Draht. Der Anteil nimmt mit zunehmender Entfernung vom Draht zu. Dieser Effekt wird dem geringen Dampfdruck und damit geringeren Stabilität von RhO_2 in der Gasphase zugeschrieben. PtO_2 kann auf Grund des höheren Dampfdruckes den Draht leichter vollständig verlassen. Die Stiele der blumenkohlartigen Köpfe sind dünn, aber stabil, da sie für die Reaktandengase schlechter zugänglich sind. Sie fanden außerdem Indizien dafür, dass N_2O die Umstrukturierung fördert, wohingegen H_2O diese inhibiert [Nil2001].

In einer weiteren Arbeit konnten Fjellvåg et al. die Ergebnisse bezüglich der Anreicherung von Rh auf der Oberfläche bestätigen und die Untersuchungen auf rhodiumreiche ($>10\%$ (g g^{-1}) Rh) Legierungen ausweiten [Han2005]. McCabe et al. beschränkten die Funktion von Rhodium noch auf die mechanische Stabilität des Katalysators [McC1986]. Fjellvåg et al. fanden jedoch, dass Rhodium eine höhere Aktivität und Selektivität zu NO aufweist als reines Pt. Allerdings führen die höheren Katalysatortemperaturen durch die höhere Aktivität zu einem schnelleren Abbau des Katalysators. Auf Grund der besseren Selektivität und Aktivität schlagen sie deshalb rhodiumreichere Netze für die ersten Netzlagen von kommerziellen Katalysatornetzpaketen vor. Außerdem konnten sie RhO_2 als Gasphasenspezies für den Austrag von Rhodium aus dem Katalysator nachweisen. Auf Grund des geringeren Dampfdruckes zersetzt sich dieses schneller als PtO_2 und reichert sich auf der Oberfläche an [Han2005].

Pura et al. fanden in Netzproben (Pt/Rh-Netze: 97%, 3 % (g g⁻¹)) aus einem industriellen Reaktor ebenfalls die Anreicherung von Rhodium auf der Oberfläche durch REM/EDX-Analysen. Zudem konnten sie den Einfluss der Strömungsrichtung auf die Ausbildung der Oberflächenstrukturen mittels Röntgen-Mikrotomographie (μ XCT: *X-ray computer microtomography*) sichtbar machen [Pur2016].

Die beschriebene Anreicherung von Rhodium auf der Oberfläche von *Cauliflower*-Strukturen in Verbindung mit der erhöhten Aktivität und Selektivität zu NO, wie in [Han2005] beschrieben, können das Verhalten industrieller Katalysatorsysteme über eine Kampagne erklären. Die anfängliche Zunahme der NO-Selektivität (bzw. Abnahme der N₂O-Selektivität) und des NH₃-Umsatzes beruhen auf der Segregation von Rhodium auf die sich vergrößernde Oberfläche. Im weiteren Verlauf der Kampagne wird das Netz durch die fortwährende Restrukturierung und den Edelmetallaustrag zunehmend mechanisch destabilisiert. Dies führt zur Abnahme der Aktivität und einer Zunahme der Lachgasbildung.

Ternäre Legierungen mit Pt, Rh und Pd, die auch industriell angewendet werden (s. Kapitel 3.3.) sind Gegenstand der Arbeiten von Bagot et al. und Trumic et al. Letztere untersuchten ein Pt/Pd/Rh-Netz nach dessen Einsatz (180 Tage) in einer industriellen Anlage mittels REM und Atomabsorptionsspektroskopie (AAS). Dabei fanden sie eine Anreicherung von Rh₂O₃ auf der Oberfläche und erklärten damit die zunehmend schlechtere Selektivität der Netze [Tru2009]. Bagot et al. untersuchten Pt/Rh/Pd Netze (90 % Pt, 5 % Rh, 5 % Pd (g g⁻¹)), die mit Sauerstoff bei Temperaturen von 600 bis 1000 °C behandelt wurden, mittels verschiedenen Methoden wie REM und EDX. Sie beobachteten ebenfalls die Anreicherung von Rhodium auf der Oberfläche der aufwachsenden Strukturen. Entsprechend verarmt der Bereich direkt unterhalb einer solchen Struktur an Rhodium. Palladium hat, da es kaum in den aufgewachsenen Strukturen enthalten ist, keinen Einfluss auf die Oxidationsreaktionen an diesen Stellen [Bag2014]. Dies deckt sich mit der Beobachtung aus der Industrie, dass der Zusatz von Pd keinen Einfluss auf die Selektivitäten und Umsätze hat [Hec1982].

3.5.4. Bisherige Versuchsanlagen & Analytik

Die Vielzahl der Arbeiten zu den verschiedenen vorangegangenen Themen lässt den Schluss zu, dass bereits eine große Zahl von Versuchsanlagen zur Untersuchung der Ammoniakoxidation an Pt-Katalysatorsystemen existierten bzw. existieren. Allerdings beschränken sich die meisten Apparaturen auf spezielle Katalysatorsysteme (z. B. Platineinzeldrähte für Untersuchungen der Oberflächenrestrukturierung wie in [Han2005]) und/oder UHV-Bedingungen zur Unterdrückung der Massentransportlimitierung für kinetische Untersuchungen (z. B. TAP-Reaktor in den Arbeiten von Pérez-Ramirez und Kondratenko [Per2004, Per2004a, Per2005, Kon2005 Per2007, Per2009]). Laboranlagen, die sowohl unter inudstrienahen (*operando*) Bedingungen wie auch mit verschiedenen Katalysatorsystemen arbeiten können, sind bislang nicht literaturbekannt. Zudem ist der Übergang von Laboranlagen zu Pilotanlagen bei der Ammoniakoxidation nahezu fließend. Begründet liegt dies in den großen Volumenströmen, die nötig sind, um die kurze Verweilzeit an den Netzen von 10⁻⁴ s zu realisieren. Mit wachsendem Reaktordurchmesser werden dort schnell die Grenzen der Laborinfrastruktur für z. B. die Gasversorgung erreicht.

Mit einer der größten Herausforderungen einer Laboranlage für diesen Prozess ist die Realisierung einer Online-Analytik. Trotz einer nahezu unüberschaubaren Vielzahl von verfügbaren Analysemethoden und -geräten, kommen häufig noch nasschemische Methoden (Rücktitration der

gewonnen Säure und daraus folgend die Elementbilanz für Stickstoff) sowohl in der Forschung als auch in der Industrie zum Einsatz. Häufig kommen auch *offline*-Analysemethoden mit einer entsprechenden Probennahme zum Einsatz (z. B. GC). Für die akademische Untersuchung der Reaktion unter industrienahen Bedingungen ist jedoch ein kontinuierliches Monitoring der Produkte nötig, um z. B. Aufschlüsse über Anfahr- und Abfahrprozesse zu erhalten oder auch Einflüsse durch sich ändernde Prozessparameter in (nahezu) Echtzeit bestimmen zu können.

In der Industrie werden häufig kleinere Bypassreaktoren (ca. 10 - 30 cm Durchmesser) genutzt. Diese werden im Bypass zu großen Ammoniakbrennern betrieben und dienen Tests von z. B. Katalysatorsystemen. Die Flexibilität ist jedoch, auf Grund der Abhängigkeit vom Hauptreaktor, eingeschränkt.

In diesem Kapitel werden einige Beispiele für bisherige Versuchsstände und deren Analytik dargestellt sowie die damit ermöglichten Ergebnisse zusammengefasst. Die Auswahl der hier aufgelisteten Apparaturen stellt eine Auswahl der literaturbekannten Anlagen ab 1982 dar. Auf Grund der über einhundertjährigen Geschichte des Verfahrens kann an dieser Stelle kein Anspruch auf Vollständigkeit gestellt werden. Zumal Laboranlagen von Unternehmen selten in wissenschaftlichen Publikationen veröffentlicht werden und somit nicht zugänglich sind. Frühe Anlagen hatten technisch nicht die Möglichkeit eine Online-Analytik zu implementieren, weshalb auf deren Betrachtung hier gänzlich verzichtet wird. Einen Überblick über weitere Versuchsanlagen ist [War2013] zu entnehmen, der neben den hier erwähnten Anlagen auch frühe Arbeiten beschreibt.

Zur besseren Vergleichbarkeit werden die Parameter Druck, Reaktor, Feed, Analytik und Katalysatoren jeder Beispielanlage in einer allgemeinen Darstellung nach Abbildung 3.19 zusammengefasst.

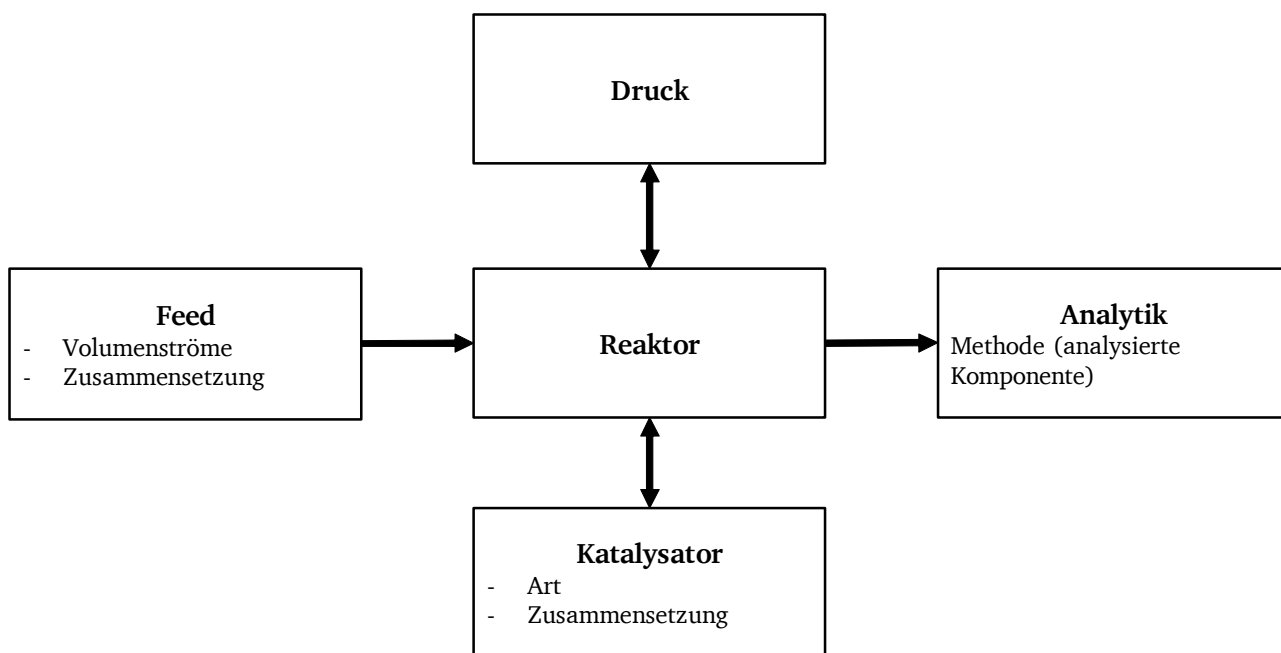


Abbildung 3.19: Allgemeines Darstellungsschema der Beispielanlagen zum Vergleich der Parameter Druck, Reaktor, Feed, Analytik und Katalysatoren.

Heck et al. veröffentlichten 1982 den Aufbau ihrer Versuchsanlage für die *Engelhard Minerals & Chemicals Co.* in Edison, New Jersey, U.S.A. [Hec1982]. Der Fokus der Anlage lag auf der Untersuchung von Katalysatornetzen in deren Entwicklung und Produktion *Engelhard* tätig war (s. z. B. [Gil1972]). Der verwendete Reaktor bestand aus zwei Kammern und hatte einen Innendurchmesser von 25,4 mm (1 in.) [Hec1982].

Betrieben wurde die Anlage bei 1 bis 13 atm und variablen Volumenströmen von 4,72 bis 56,63 L min⁻¹ NH₃ und 47,19 bis 471,95 L min⁻¹ Luft (jeweils unter Standardbedingungen). Netzpakete mit 21 bis 30 Lagen wurden untersucht. Die Analytik wurde über mehrere parallele Methoden realisiert, wie in Abbildung 3.20 gezeigt [Hec1982].

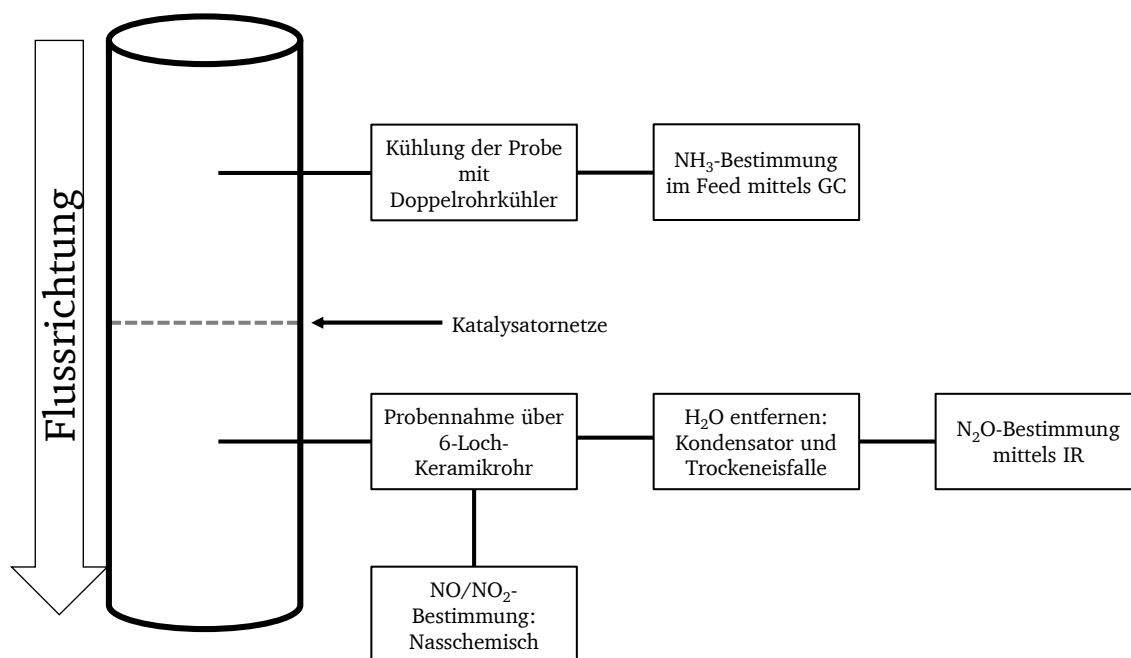


Abbildung 3.20: Schema des Analytiksystems der Versuchsanlage von *Engelhard Minerals & Chemicals Co.* aus 1982 [Hec1982].

Die NO_x-Ausbeute wurde nasschemisch (Titration) nach Gaillard aus 1919 [Gai1919] bestimmt. Der Anteil an entstandenem N₂O wurde parallel (nach Trocknung) hierzu durch IR-Spektroskopie bestimmt. Zusätzlich wurde der Anteil an Ammoniak im Gaseingangsstrom bestimmt und mittels GC auf Zersetzungsreaktionen (durch Detektion von Stickstoff bzw. Wasserstoff) untersucht. Zur Vermeidung der Zersetzungsreaktion während der Probennahme, wurde das Ammoniak-Luft-Gemisch in der Probennahmeeinrichtung direkt mittels Wasser gekühlt [Hec1982]. Die Anlage konnte so über einen weiten Bereich flexibel betrieben werden und die Analytik ermöglichte, mit Ausnahme des bei der Reaktion ggf. entstehenden Stickstoffs und Restsauerstoffs, die Quantifizierung aller Komponenten. Jedoch entsprach sie nicht den Anforderungen an eine Online-Analytik.

Abbildung 3.21 zeigt die Zusammenfassung der Anlagenparameter von Heck et al. Teststand.

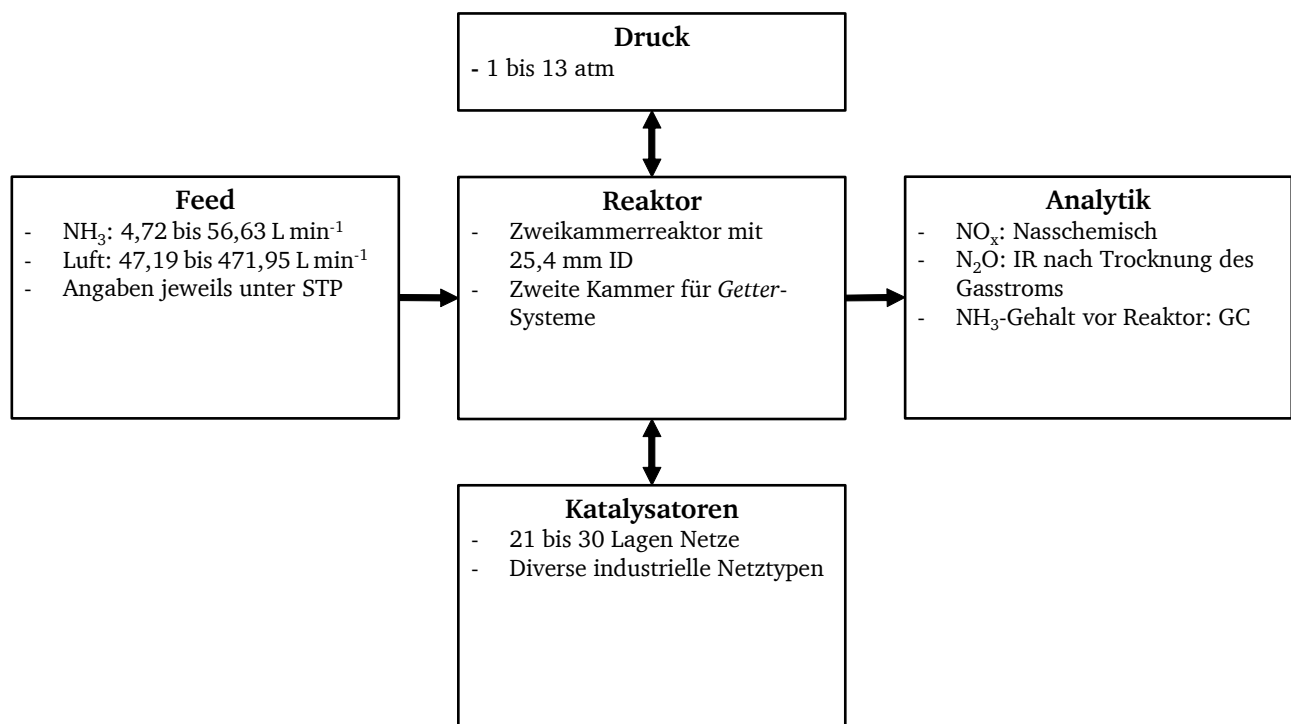


Abbildung 3.21: Allgemeine Darstellung der Anlagenparameter von Heck et al. Teststand nach [Hec1982].

Gough und Wibberley veröffentlichten 1989 eine Versuchsanlage zur Ammoniakoxidation an Platinnetzen, die bei der Firma *Johnson Matthey Metals Ltd.* in Wembley, Großbritannien errichtet wurde. Die Apparatur sollte zur Untersuchung von Katalysatornetzen, in deren Entwicklung und Herstellung die *Johnson Matthey* tätig ist, unter verschiedensten Bedingungen dienen. Hierzu konnte die Anlage unter Absolutdrücken von 1 bis 12 bar, Feedgastemperaturen bis zu 375 °C und Reaktoren mit Durchmessern von 25 bis 100 mm betrieben werden. Der weite Bereich von Reaktordurchmessern bedingte eine entsprechende Infrastruktur mit einem z. B. eigenem Lagertank für flüssigen Ammoniak mit 1400 kg Fassungsvermögen und drei Absorptionskolonnen mit je einem Durchmesser von 300 mm und einer Höhe von 4,5 m (drei Packungen je 1,5 m) [Gou1986]. Die genannten Ausmaße zeigen, dass es sich bei dieser Anlage bereits um eine Anlage handelt, die nicht mehr im Labormaßstab handhabbar ist. Und dies trotz der vergleichsweise geringen Reaktordurchmessern von 25 bis 100 mm.

Hauptzweck dieser Anlage sollte die Untersuchung bzw. der Test neuer Katalysatornetze und *Getter*-Netze für die Industrie sein. Dafür wurde zunächst die Vergleichbarkeit der Umsätze in der gezeigten Anlage und industriellen Anlagen belegt. Daneben konnten jedoch auch Untersuchungen zu der Katalysatorrestrukturierung unter industriellen Bedingungen durchgeführt werden, die z. B. in [McC1986] (s. Kapitel 3.5.3.) veröffentlicht wurden. Ferner wurde in dieser Arbeit der Einfluss des Wärmeverlusts in Reaktoren mit vergleichsweise kleinen Durchmessern beschrieben. Die Effekte wurden dabei durch eine höhere Vorheiztemperatur des Feeds kompensiert. Die Analytik in der Anlage beschränkte sich auf die nasschemische Bestimmung des Umsatzes nach Gaillard [Gai1919]. Eine nähere Bestimmung von Selektivitäten wird nicht diskutiert [Gou1986].

Abbildung 3.22 zeigt die Zusammenfassung der Anlagenparameter von Gough et al. Teststand.

Krähnert von der TU Berlin nutzte für seine mechanistischen und kinetischen Arbeiten [Kra2005, Kra2008] eine Anlage, die sowohl mit einem Rohrreaktor als auch mit einem Mikrostrukturreaktor bestückt werden konnte. Die Anlage wurde bei Drücken von 1,0 bis 1,3 bar absolut betrieben. Der Eduktstrom konnte aus Ar, He, Ne, NH_3 , O_2 , NO und N_2O variabel über *Mass flow controller*

zusammengesetzt werden. Die Versuche wurden mit einem Gesamtvolumenstrom von 250 mL min^{-1} mit 3 % NH_3 und 4,5 % O_2 (L L^{-1}) durchgeführt. Durch die starke Verdünnung der Reaktanden ist die Anlage entfernt von industriell relevanten Bedingungen, jedoch kann hierdurch die Temperaturentwicklung am Katalysator kontrolliert werden. Als Katalysatoren kamen reine, gestrickte Pt-Netze ($76 \mu\text{m}$ Drahtdurchmesser) und reine Pt-Folie zum Einsatz [Kra2005, Kra2008].

Der Rohrreaktor wurde in Form eines Quarzglas-U-Rohrreaktors mit einem Innendurchmesser von 10,8 mm im Bereich des Katalysators realisiert. Der Reaktor wurde für kinetische Messungen an Netzkatalysatoren und zum thermischen Vorbereiten der Netzkatalysatoren (auch für Untersuchungen zu Änderungen in der Morphologie) und der Pt-Folie für den Mikrostruktureaktor genutzt. Hierbei wurden Katalysatoren oxidierend mit O_2 bzw. reduzierend mit H_2 (jeweils in Ar) behandelt. Für diesen Zweck wurde das U-Rohr in einem Wirbelschicht-Sandbad temperiert [Kra2005].

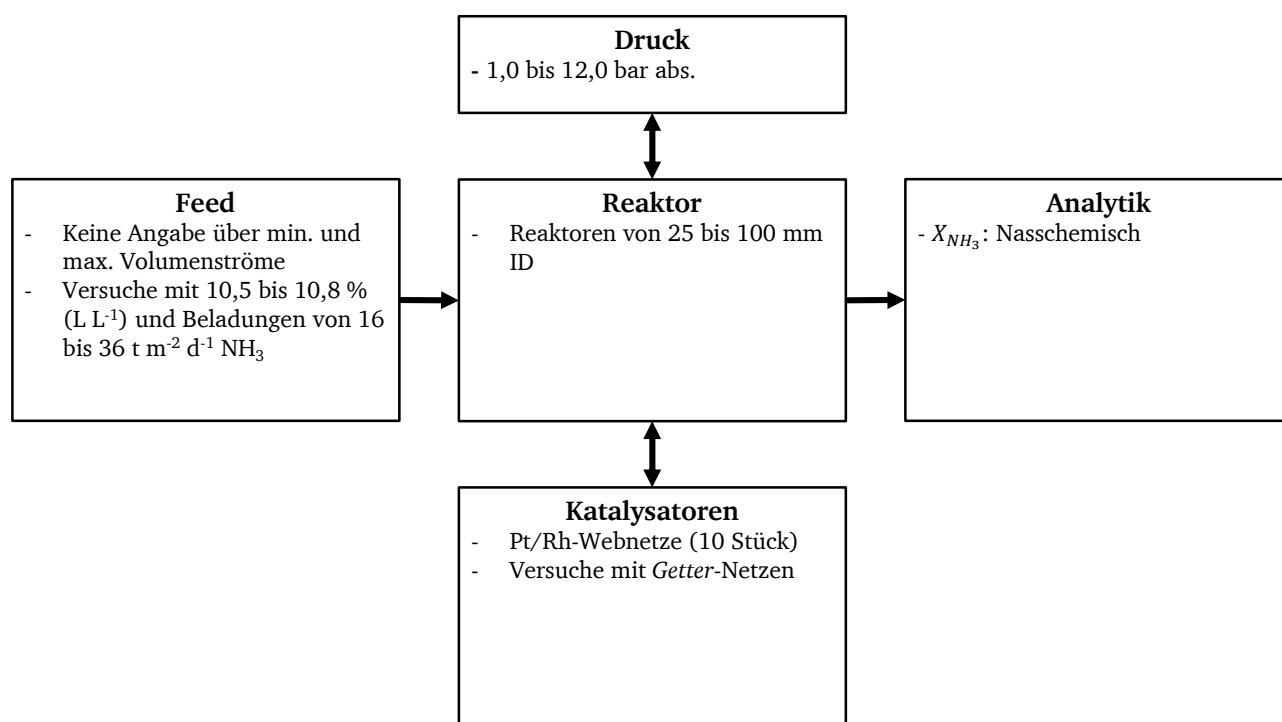


Abbildung 3.22: Allgemeine Darstellung der Anlagenparameter von Gough et al. Teststand nach [Gou1986].

Ein schematischer Querschnitt durch den Mikrostruktureaktor von Krähnert et al. ist in Abbildung 3.23 dargestellt.

Der Reaktor bestand aus drei Quarzplatten. Die verwendete Pt-Folie hatte die Dimensionen $2 \times 10 \text{ mm}$, wobei durch die zwei schmalen Reaktionskanäle von je $500 \mu\text{m}$ Breite und $300 \mu\text{m}$ Tiefe lediglich $2 \times 2 \text{ mm} \times 500 \mu\text{m}$ der Folie mit dem Gasstrom in Kontakt kamen. Die Temperatur des Reaktors konnte über zwei Heizelemente geregelt werden [Kra2005, Kra2008].

Die Analytik wurde durch ein QMS realisiert, dass parallel die Konzentrationen von H_2 , He, NH_3 , H_2O , Ar, Ne, N_2 , NO, O_2 , N_2O und NO_2 bestimmen konnte. Als interner Standard diente Neon. Alle Leitungen waren zur Vermeidung von NH_4NO_3 -Bildung bzw. der Auskondensation von Wasser auf 180°C geheizt [Kra2005, Kra2008]. Durch das QMS war eine Online-Analytik für die gegebenen Bedingungen umgesetzt worden. Es gilt jedoch zu beachten, dass bei allen Versuchen unter stark verdünnten Bedingungen gearbeitet wurde.

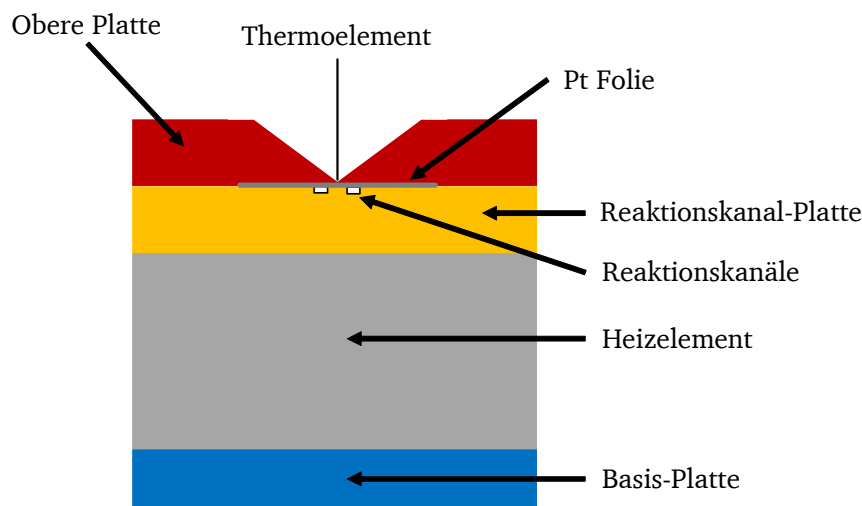


Abbildung 3.23: Schematischer Aufbau des Mikrostrukturreaktors im Querschnitt nach Krähnert, TU-Berlin [Kra2005].

Abbildung 3.24 zeigt die Zusammenfassung der Anlagenparameter von Krähnerts Teststand.

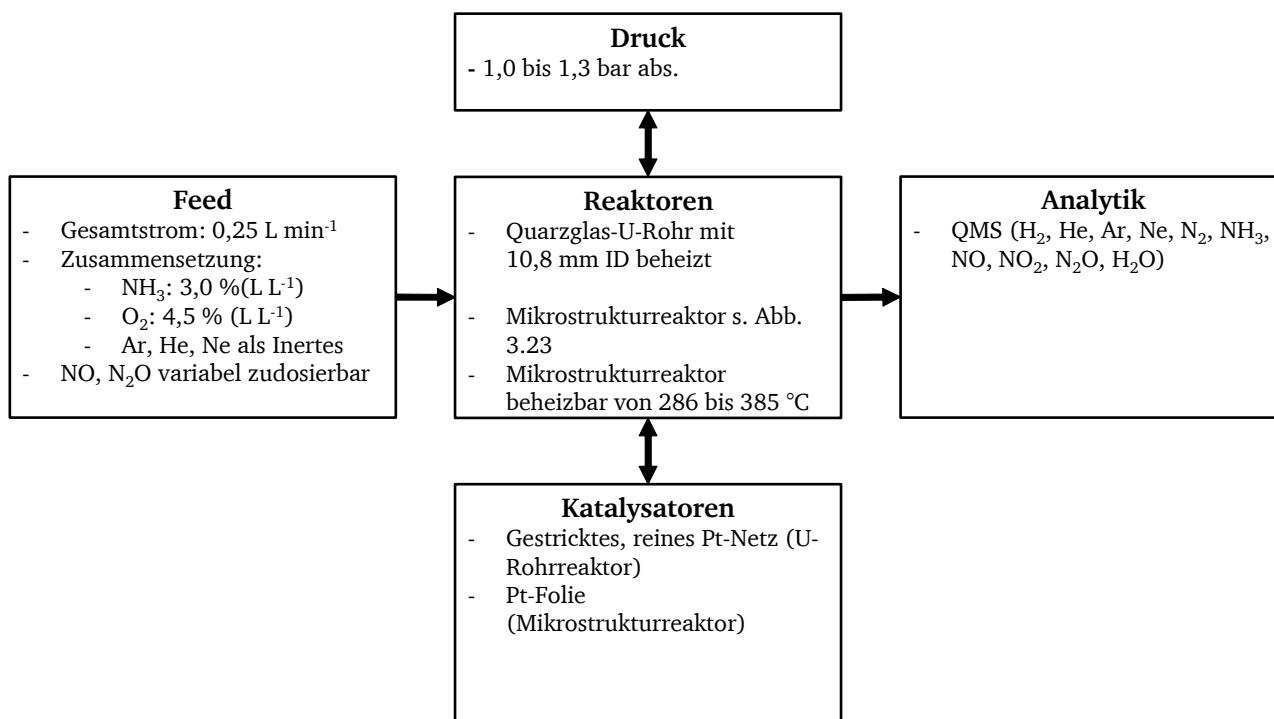


Abbildung 3.24: Allgemeine Darstellung der Anlagenparameter von Krähnerts Teststand nach [Kra2005].

Von der Universität in Sydney sind zwei Laborapparaturen zur Untersuchung der Pt-katalysierten Ammoniakoxidation bekannt und veröffentlicht. Die Erste wurde 2007 in der Dissertation von Traversac [Tra2007] beschrieben und die Zweite in der Dissertation und einer Publikation von Warner aus 2013 und 2015 [War2013, War2015]. Aus beiden resultierten mechanistische und kinetische Modelle, die im vorhergehenden Kapitel 3.5.2. diskutiert wurden.

Traversac nutzte einen Atmosphärendruckreaktor, der bei Temperaturen von 400 bis 1000 °C betrieben werden konnte. Als Reaktor diente ein Quarzglasrohr mit 4,7 mm Innendurchmesser, dass in einem Ofen zur externen Zuheizung montiert war. Die Zuheizung war nötig, da die Versuche nur mit geringen Anteilen an Ammoniak (1000 ppm (L L⁻¹)) durchgeführt wurden. Während der Versuche konnten auch die Produktgase N₂O, NO, NO₂ und H₂O zudosiert werden, um deren Einfluss auf den

Reaktionsverlauf zu bestimmen. Der Gesamtdurchfluss beträgt $0,3 \text{ L min}^{-1}$ (bei 21°C und 1 atm), wobei der inerte Anteil Helium darstellt [Tra2007]. Ein Schema des Reaktors ist in Abbildung 3.25 dargestellt.

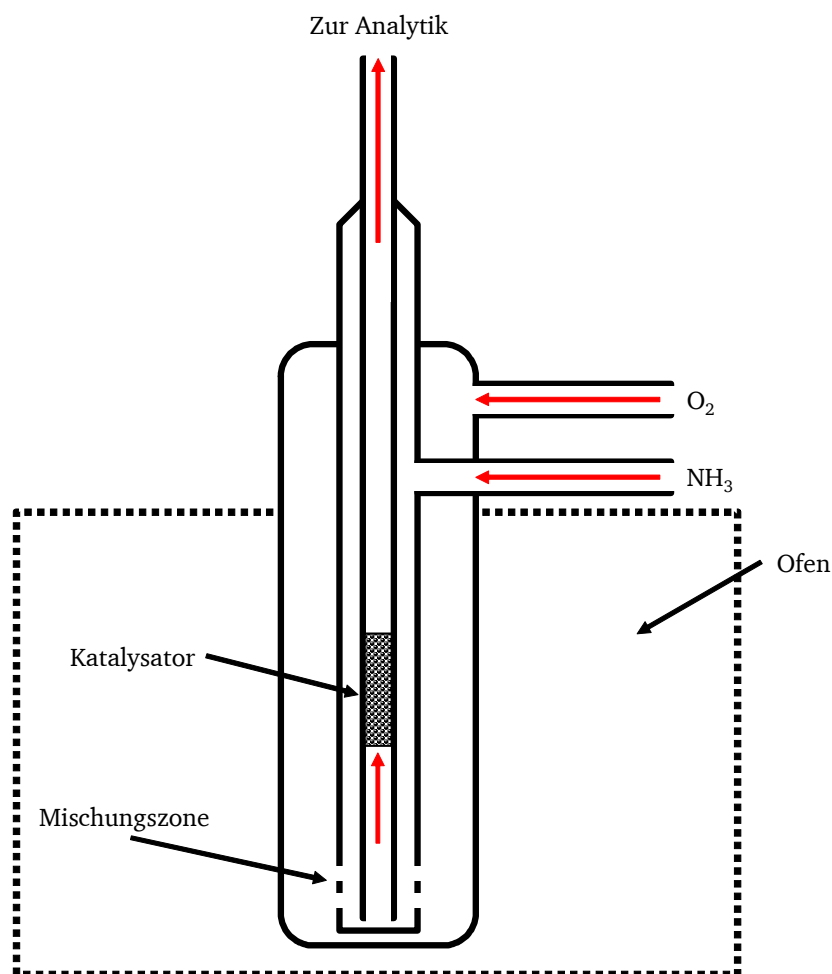


Abbildung 3.25: Schema des Reaktors der Versuchsanlage nach Traversac von der University of Sydney, Australien [Tra2007].

Als Katalysatoren setzte Traversac nur reines, unlegiertes Platin ein. Er nutzte hierfür sowohl Platindraht, der in kleine Stücke geschnitten im Quarzglasreaktor mit Quarzwolle fixiert wurde, wie auch Platinnetze (gewebt) und ein Platinrohr mit einem Innendurchmesser von $0,6 \text{ mm}$ und einer Länge von 50 mm . Mit letzterem wurde der Großteil seiner kinetischen Messungen durchgeführt. Das Rohr wurde mit einer Aluminiumoxid Keramik im Rohr fixiert und somit auch die Reaktion der Edukte mit der Rohraußenseite vermieden [Tra2007].

Die Analytik wurde durch drei Systeme realisiert: Mittels FTIR wurden NH_3 (im Bereich von 0 bis $2000 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$), NO (im Bereich von 0 bis $5000 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$), NO_2 (im Bereich von 0 bis $2000 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$), N_2O (im Bereich von 0 bis $1000 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$) und H_2O (im Bereich von 0 bis $5000 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)})$ bestimmt. Daneben kam eine μGC zur Bestimmung von N_2 (im Bereich von 0 bis $1000 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$), O_2 (im Bereich von 0 bis $18000 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)})$ und ggf. auftretendes H_2 (im Bereich von 0 bis $1000 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)})$ zum Einsatz. Hierfür musste ein Molsieb vor das μGC installiert werden, das Wasser und Ammoniak absorbierte, da beides Gifte für die verwendeten GC-Säulen waren. Problematisch ist hierbei, dass bei der Absorption von NH_3 Reaktionen mit nachströmenden NO_2 im Molsieb ablaufen können, die NH_4NO_3 und N_2 bilden können, weshalb das μGC nur bei vollem Umsatz betrieben werden konnte. Für niedrige NO und NO_2 -Konzentration (jeweils im Bereich von 1 ppb bis $10 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)})$ wurde ein Chemolumineszenz NO_x Analysator eingesetzt. Ferner wurde ein

Quadrupol-MS genutzt. Auf Grund der vielen Überlagerungen der Komponenten wurde das System jedoch nicht zur Quantifizierung, sondern lediglich zur Überwachung des *Steady-State*-Zustandes genutzt [Tra2007]. Bei den gewählten Analysemethoden gilt es zu beachten, dass in diesem Fall relativ geringe Konzentrationen der Komponenten zu erwarten sind, da lediglich 1000 ppm (L L^{-1}) Ammoniak in Helium und einem variablen Anteil an O_2 umgesetzt wurden. Mit der Kombination aller vorhandenen Analysensysteme war Traversac in der Lage nahezu in Echtzeit (beachte die Messzeit der μGC von 2 min [Tra2007]) alle Komponenten in seinem Messbereich während der Reaktion zu analysieren.

Abbildung 3.26 zeigt die Zusammenfassung der Anlagenparameter von Traversacs Teststand.

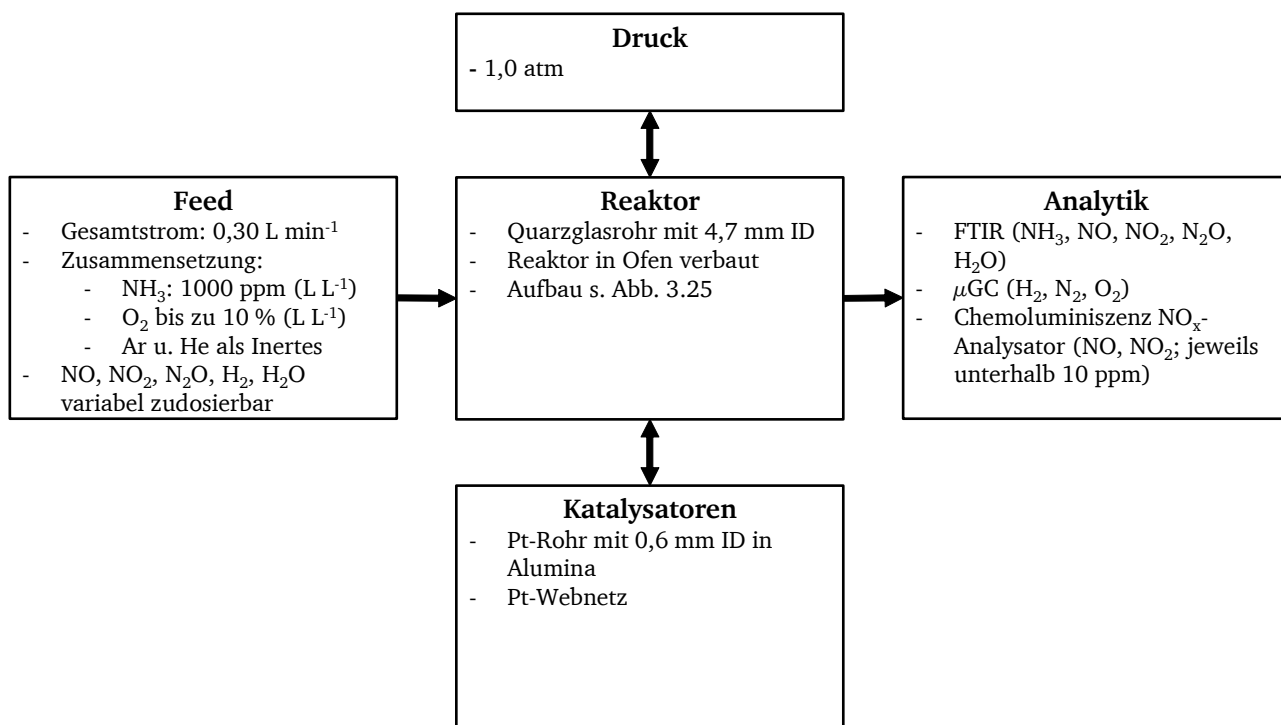


Abbildung 3.26: Allgemeine Darstellung der Anlagenparameter von Traversacs Teststand nach [Tra2007].

Warner untersuchte in seiner Arbeit [War2013, War2015] die Kinetik der Ammoniakoxidation an Platinnetzen unter nahezu industriellen Bedingungen. Als Besonderheit wird dem Eduktgasstrom als Inertes Wasserdampf zugesetzt. Der Grund hierfür ist die Senkung der Reaktionstemperatur und die Reduktion der Explosionsgefahr. Industriell kam Wasserballast ab den späten 1920er Jahren bis in die 1970er Jahre im HOKO-Prozess zur Produktion von konzentrierter Salpetersäure und bis heute beim BASF-Prozess zur Herstellung von hochreinem NO für die Hydroxylaminproduktion für Caprolactam zur Anwendung [War2013].

Die Laboranlage konnte mit maximal $0,29 \text{ kg h}^{-1} \text{ NH}_3$ (entspricht ca. $6,84 \text{ L min}^{-1}$ gasförmigen Ammoniak bei STP), $1,50 \text{ kg h}^{-1}$ Wasser (entspricht ca. $33,99 \text{ L min}^{-1}$ Wasserdampf bei STP) und einem variablen Anteil an O_2 (bis zu $17,10 \text{ L min}^{-1}$), Ar (bis zu $0,85 \text{ L min}^{-1}$) und He (bis zu 85 mL min^{-1}) betrieben werden. Der Druck konnte zwischen 1 und 4 bar absolut variiert werden. Für Untersuchungen zum Einfluss von N_2O konnte dieses dem Feed noch zusätzlich beigemischt werden. Der Reaktor bestand aus einem inneren, quadratischen Reaktorrohr, aus dessen Boden die Eduktgase durch ein Bett von Raschig-Ringen auf die Katalysatornetze geführt wurden, und einem äußeren Reaktormantel, der die Katalysatornetzfixierung und die Produktgasableitung zur Analytik bzw. Absorption einschloss. Vom inneren, quadratischen Teil existierten zwei Reaktoren mit einer

Innenkantenlänge von 30 und 45 mm [War2013]. Ein Schema des Reaktors ist in Abbildung 3.27 gezeigt.

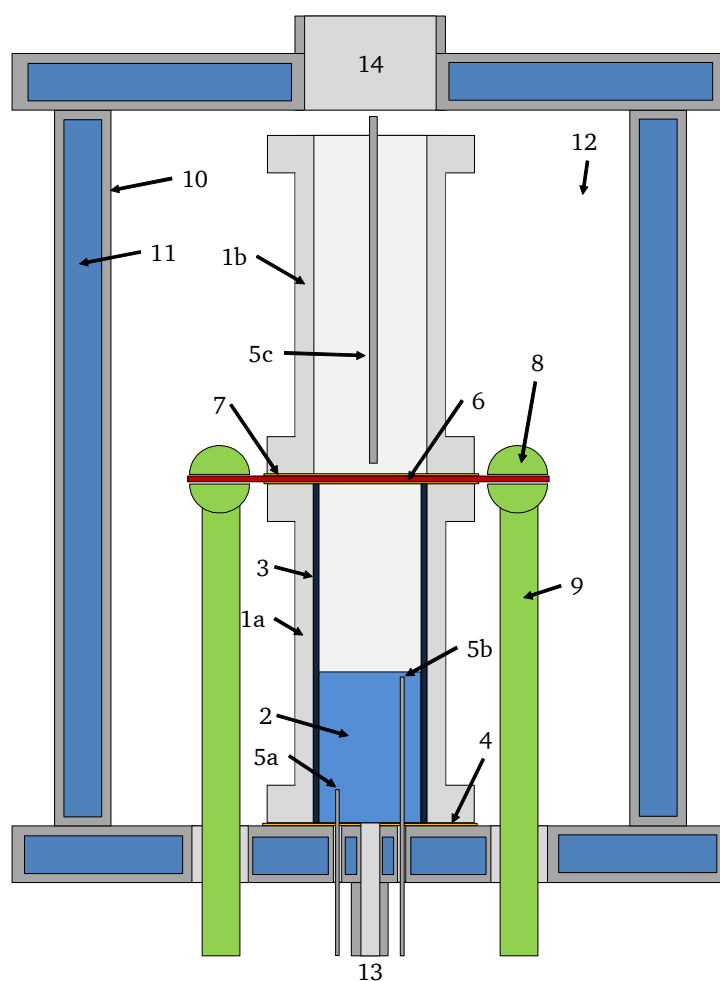


Abbildung 3.27: Schema des Reaktors der Versuchsanlage nach Warner an der University of Sydney, Australien [War2013].

- | | |
|--------------------------------|-----------------------------|
| (1) Innenreaktor | (6) Platinnetzpaket |
| a. Unterteil | (7) Korund-Dichtungen |
| b. Oberteil | (8) Netzfixierung (Klammer) |
| (2) Packung aus Raschig-Ringen | (9) Elektrischer Leiter |
| (3) Quarzglas-Auskleidung | (10) Druckbehälter |
| (4) Korund-Dichtungen | (11) Wasserdampf im Mantel |
| (5) Thermoelemente | (12) Isolation |
| a. Eingang statischer Mixer | (13) Gaseinlass |
| b. Ausgang statischer Mixer | (14) Gasauslass |
| c. Nach Katalysatornetzen | |

Als Katalysatoren kamen drei unterschiedliche Typen von Netzkatalysatoren zum Einsatz. Zwei entsprachen in der Industrie üblichen Pt/Rh 95/5 (g g^{-1}) gestrickten Typen mit unterschiedlichen Strickmustern und Drahtdurchmessern. Beim dritten Netz handelte es sich um ein gewebtes Netz aus reinem Platin. Eine Besonderheit des Systems war die Möglichkeit die Netze elektrisch zu beheizen. Dies wurde durch Nickelklammern realisiert, die die Netze fixierten und durch den Reaktorboden mit Strom versorgt wurden. Damit konnte die Netztemperatur unabhängig vom Ammoniakstrom kontrolliert werden [War2013].

Vor der Analytik wurde ein Absorber vorgeschaltet, um alle NO_x Gase zu absorbieren und in Form von Salpetersäure aufzufangen. Die Analytik wurde, ähnlich wie in industriellen Anlagen, getrennt für die flüssige und die gasförmige Phase vorgenommen. Die Gasphase wurde mittels μGC auf He , N_2 , O_2 und N_2O untersucht. Hierfür musste der Produktgasstrom nach dem Absorber zur Sicherheit über zwei Waschflaschen mit NaOH -Lösung geführt werden, da der μGC in dieser Konfiguration nicht beständig gegen NO_x -Gase war. Das hierbei aufgenommene Wasser wurde durch anschließende Trocknung (Ausfrieren und Membrantrocknung) vor dem μGC entfernt. Die Flüssigphase wurde mittels Titration auf den Säuregehalt und damit auf die entstandenen NO_x -Gase untersucht. Mitbeachtet wurde bei der gewählten Titrationsmethode die Möglichkeit, dass ein nicht vollständiger Umsatz vorliegt, wodurch Ammoniumionen in der Flüssigphase vorliegen können. Die Versuche waren so ausgelegt, dass Vollumsatz eintreten sollte, jedoch konnte ein Ammoniakdurchbruch durch z. B. Schäden an den Netzen nicht vollends ausgeschlossen werden [War2013].

Abbildung 3.28 zeigt die Zusammenfassung der Anlagenparameter von Warners Teststand.

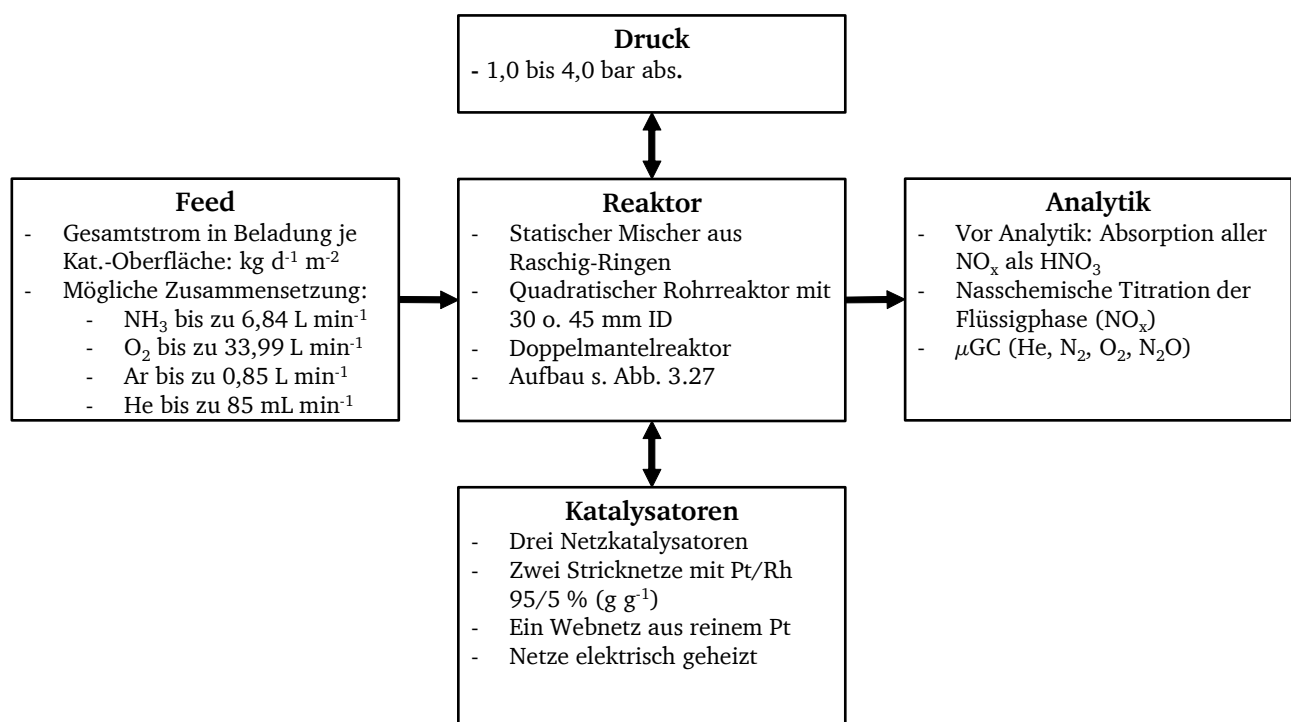


Abbildung 3.28: Allgemeine Darstellung der Anlagenparameter von Warners Teststand nach [War2013].

Alle hier gezeigten Anlagen waren für ihre Anwendung speziell ausgelegt und führten zu unterschiedlichen Resultaten im Hinblick auf die Pt -katalysierte Ammoniakoxidation. Die Maßstäbe, genutzte Katalysatorsysteme und Eduktstromzusammensetzungen sind genauso verschieden, wie die gewählten Methoden der Analytik. Gemeinsam ist allen gezeigten Systemen, dass sie keine Online-Analytik unter industriell relevanten Bedingungen nutzten.

4. Experimentelles und Laboranlage

In diesem Kapitel wird die verwendete Laborapparatur beschrieben. Vorarbeiten im Rahmen meiner Master-Thesis [Hey2013] dienten als Grundlage für die Laborapparatur, die im Rahmen dieser Arbeit in Betrieb genommen und anschließend kontinuierlich weiterentwickelt wurde.

In Kapitel 4.1. werden die allgemeinen Anforderungen an eine Laboranlage zur Untersuchung der Pt-katalysierte Ammoniakoxidation zusammengefasst und anschließend der modulare Aufbau nach [Hey2013] mit allen nötigen Apparaturen in 4.2. beschrieben. Danach folgen die Einführungen in das Mess-, Steuerungs- und Regelungskonzept (4.3.) sowie das Sicherheitskonzept der Anlage (4.4.). Die verwendeten Katalysatoren werden in 4.5. gezeigt.

Die verschiedenen Ausbaustufen der Anlage bezüglich Reaktor, Analytik und weiterer Apparaturen werden in 4.6. eingeführt und die jeweils durchgeführten Versuche zugeordnet. Eine Übersicht aller durchgeführten Versuche gibt Tabelle 9.3 im Anhang. Die allgemeine Versuchsdurchführung unabhängig von der Ausbaustufe ist in 4.7. beschrieben.

Ferner werden die Berechnungsgrundlagen für die verwendeten Analytiksysteme (FTIR und MS) in 4.8. erläutert. Insbesondere die Berechnungsmethode für das QMS bildet das Herzstück der Online-Analytik.

Abschließend wird in 4.9. die Katalysatorcharakterisierung mittels REM vorgestellt.

4.1. Anforderungen und Grundlage der Auslegung

Hauptanforderungen an die Versuchsanlage sind, dass die Betriebsparameter von realen Anlagen (s. Kapitel 3.3.) weitestgehend abgebildet und diese zusätzlich flexibel variiert werden können. Die ursprüngliche Konzeption der Anlage aus [Hey2013] sah einen 10 mm Reaktor (Innendurchmesser, ID) mit den Betriebsparametern in Tabelle 4.1 vor.

Tabelle 4.1: Prozessparameter der ursprünglichen Versuchsanlage nach [Hey2013].

Parameter	Minimum	Maximum
Reaktor-ID /mm	-	10
T_{Feed} /°C	-	350
$T_{Heizmantel}$ /°C	-	700
P /atm	1,0	15,0
\dot{V}_{NH_3} /L min ⁻¹ (STP)	1,2	60,0
\dot{V}_{Luft} /L min ⁻¹ (STP)	10,2	510,0

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Parameterraum auf die in Tabelle 4.2 gezeigten Parameter eingeschränkt. Gründe hierfür sind zum einen in den Ergebnissen der einzelnen Ausbaustufen (s. Ergebnisteil) zu finden, aber auch in der notwendigen Logistik, die vor allem Hochdruckversuche über 6 bar (abs.) mit sich bringen. Ein Beispiel hierfür ist die Versorgung mit Ammoniak. Dieser ist bei Raumtemperatur (20 °C) bei einem Druck von 8,57 bar flüssig [Ges2017] und müsste für Versuche bei höheren Drücken entsprechend verdampft und durch geheizte Leitungen der Anlage zugeführt werden. Im Gegensatz zu der Konzeption aus [Hey2013] kann mit dieser Konfiguration jedoch auch ein 30 mm (ID) Reaktor betrieben werden.

Tabelle 4.2: Prozessparameter der Versuchsanlage im Rahmen dieser Arbeit.

Parameter	Minimum	Maximum
Reaktor-ID /mm	10	30
T_{Feed} /°C	-	350
$T_{Heizmantel}$ /°C	-	700
P /atm	1,0	5,0
\dot{V}_{NH_3} /L min ⁻¹ (STP)	0,3	14,2
\dot{V}_{Luft} /L min ⁻¹ (STP)	1,7	85,0

Bereits die ursprüngliche Konzeption sah einen modularen Aufbau nach Abbildung 4.1 vor. Dieser ist an das Ostwaldverfahren angelehnt und auf drei Grundkomponenten reduziert worden: Gasversorgung, Reaktor & Analytik und Abgasnachbereitung. Letztere ist durch eine Reaktivabsorption realisiert worden.

Eine weiterführende Beschreibung der drei Module sowie der verbauten Apparaturen ist im Kapitel 4.2. aufgeführt.

Neben der Flexibilität ist die Gewinnung von experimentellen Daten aus dem Reaktor essentiell. Aus der Motivation und Aufgabenstellung folgt, dass eine Online-Prozessanalytik für die Untersuchung des Verfahrens nötig ist. Diese war in bisherigen Versuchsanlagen nicht oder nicht unter diesen Bedingungen gegeben (s. Kapitel 3.5.4.). Zusammen mit den zugrundeliegenden Rechenroutinen für die Reaktionsparameter (X_i , S_i , A_i) und die Bilanzen sowie Prozesstemperaturen & -drücke bilden diese Daten die Grundlage der Versuchsauswertung. Die verwendeten Analytikmethoden werden in Kapitel 4.2.3. gezeigt. Die zugehörigen Berechnungsgrundlagen sind in Kapitel 4.8. zu finden.

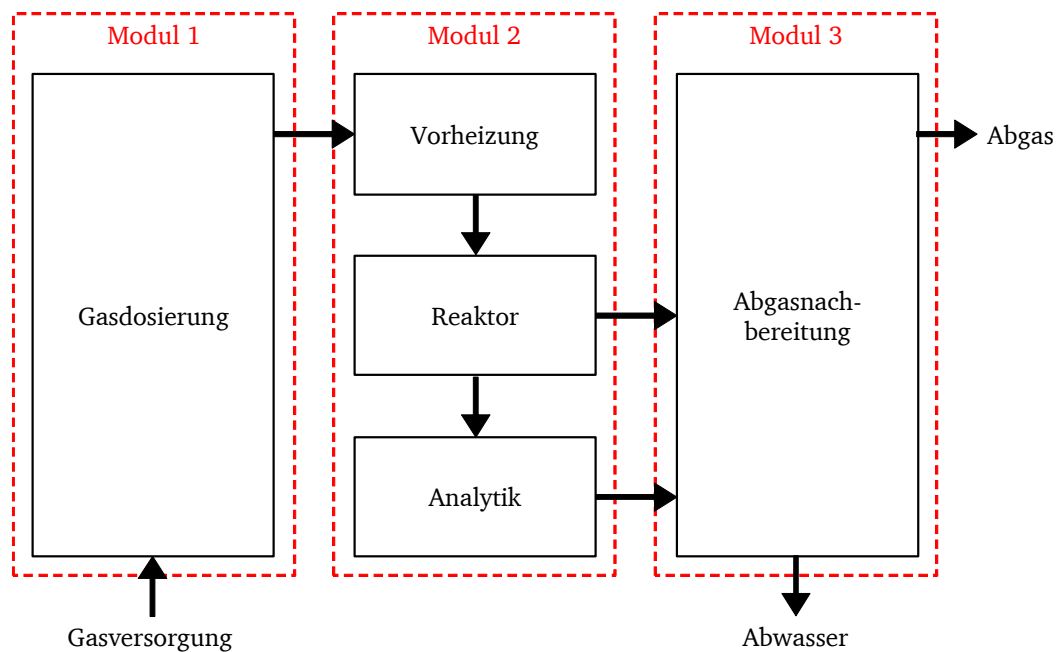


Abbildung 4.1: Schematisches Blockfließbild der Versuchsanlage modifiziert nach [Hey2013].

Daneben ist die Prozesssicherheit ein wichtiger Punkt. Sowohl Ammoniak als auch die Produkte NO, NO₂ und N₂O sind z. T. korrosiv, gesundheitsschädlich bis hin zu stark toxisch. Die großen Volumenströme, die benötigt werden, um kurze Kontaktzeiten zu realisieren, führen zu großen Mengen dieser gefährlichen Medien. Zudem handelt es sich um eine hochenergetische, autotherme Reaktion, die bei Temperaturen von ca. 1000 °C durchgeführt wird. Näheres zu den Sicherheitsmaßnahmen in dieser Anlage ist Kapitel 4.4. zu entnehmen.

Mit den Sicherheitseinrichtungen geht auch eine entsprechende Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik (kurz: MSR) einher, die eine fast vollständige Automatisierung der Anlage erlaubt und entsprechende Sicherheitsschaltungen implementiert hat. Näheres hierzu ist Kapitel 4.3. zu entnehmen.

Wie bereits beschrieben, unterlag die Versuchsanlage einer kontinuierlichen Fortentwicklung. Grund hierfür war die Anpassung an Lehren aus Versuchen in den verschiedenen Entwicklungsstufen. Diese kann in drei Entwicklungsstufen eingeteilt werden. Die Beschreibung der einzelnen Entwicklungsstufen und die darin durchgeführten Versuche sind in Kapitel 4.6. beschrieben. Dort findet sich für jede Ausbaustufe u. a. das zugehörige Fließbild, weshalb an dieser Stelle auf ein detailliertes Fließbild der Anlage verzichtet wird. In der dritten bzw. vierten Ausbaustufe konnte eine Konfiguration erreicht werden, die allen zuvor genannten Bedingungen gerecht werden konnte.

4.2. Anlagenmodule

Wie in Kapitel 4.1. beschrieben, besteht die Anlage aus drei Grundmodulen, die die Gasversorgung, den Reaktor (inkl. Eduktvorheizung, Produktkühler und Analytik) und die Abgasnachbereitung beinhalten. In den folgenden Kapiteln werden die einzelnen Modulen mit ihren Bauteilen beschrieben. Etwaige Änderungen in den unterschiedlichen Ausbaustufen der Anlage sind in Kapitel 4.6. beschrieben.

Abbildung 4.2 zeigt eine Fotografie und gibt einen Überblick über die drei Module in der letzten Ausbaustufe mit einem 30 mm Reaktor im Reaktormodul. Hierin lassen sich die drei Module (von

links) Gasversorgung, Reaktor und Abgasnachbereitung erkennen. Die Module wurden in Aluminiumprofilgestellen der Fa. *ITEM* realisiert. Die Module Gasversorgung und Abgasnachbereitung haben eine Grundfläche von je 60 x 60 cm und das Reaktormodul von 60 x 80 cm. Die Höhe jedes Moduls beträgt (ohne Aufbauten) 205 cm. Die drei Module sind über Abstandshalter von je 10 cm miteinander verbunden, wodurch sich eine Gesamtfläche der Anlage von 200 x 60 cm ohne Anbauten und QMS ergibt. Über eine entsprechende Erdungsleitung sind alle drei Module geerdet.



Abbildung 4.2: Bild der drei Anlagenmodule in der letzten Ausbaustufe.

Wenn nicht anderweitig beschrieben, sind in der Anlage $\frac{1}{4}$ " nahtlose Edelstahlkapillare aus 1.4541 (X6CrNiTi18-10) Stahl der Fa. *CS-Chromatographie* o. nahtloses $\frac{1}{2}$ " Edelstahlrohr aus 1.4404 (X2CrNiMo17-12-2) der Fa. *Hy-Lok* verwendet. Zum Verbinden der Rohre und Armaturen wurden Klemmringverschraubungen und *Fittings* (T-Stücke, Kreuzstücke, Verbindungen, Reduzierungen etc.) der Firmen *Hy-Lok*, *Gigalok/FITOK* und *Swagelok* eingesetzt. Zwei- bzw. Dreiwegehähne und Nadelventile wurden von der Fa. *Hy-Lok* bezogen. Als Dichtungsmaterialien kamen PCTFE und PTFE zum Einsatz.

4.2.1. Gasversorgungsmodul

Das Gasversorgungsmodul dient zur Bereitstellung der nötigen Eduktgase (Luft und Ammoniak) und weiterer Gase (Ar, H₂, N₂, NO, NO₂, N₂O, O₂, div. Prüfgase in Ar) für die Kalibrierung und Validierung der Analytik. Außerdem wird im Gasversorgungsmodul der benötigte Ammoniak für die Abgasnachbereitung dosiert (s. Kapitel 4.2.4.).

Die Gasdosierung erfolgt über Massendurchflussregler (MFC, *mass-flow-controller*) der Fa. *Bronkhorst* der Serie *EL-Flow*. Die verwendeten MFCs wurden in den Ausbaustufen der Anlage geändert bzw. der

Kalibrierbereich einzelner MFCs angepasst. Im Anhang in den Tabellen 9.1 und 9.2 sind die zu Beginn vorhandenen MFCs sowie die in der letzten Ausbaustufe verwendeten MFCs mit ihren Kalibrierbereichen und Typenbezeichnungen aufgeführt. Die Steuerung der MFCs erfolgte durch das Prozessleitsystem (PLS) über das *EtherCat*-Protokoll. Näheres zu MSR und PLS ist in Kapitel 4.3. zu finden. Alle MFCs sind zusätzlich mit einem Magnetventil am Ausgang versehen. Die Magnetventile wurden von der Fa. *Bürkert* bezogen und sind mit einem Edelstahlkörper ausgestattet. Die Dichtungen sind aus PTFE und FKM. Alle Magnetventile sind stromlos geschlossen, sodass im Falle eines Stromausfalls kein Reaktionsgas mehr zum Reaktor gelangen kann und die Reaktion nicht unkontrolliert weiterlaufen kann (s. Kapitel 4.4.).

Zum Schutz der MFCs sind vor und nach jedem MFC *Inline*-Filter der Fa. *FITOK* mit einem $2\ \mu\text{m}$ Filtereinsatz verbaut. Dadurch ist gewährleistet, dass keinerlei Partikel in die MFCs gelangen und diese schädigen können. Die nachgeschalteten Filter dienen zum Schutz vor Partikel durch eventuellen Rückstrom bei z. B. Druckstößen.

Alle MFCs, mit Ausnahme des Druckluft- und des Stickstoff-MFCs, können so geschaltet werden, dass sie mit Stickstoff gespült werden. Dies dient ebenfalls dem Schutz und der Verlängerung der Lebensdauer der MFCs, insbesondere bei MFCs, die aggressive Medien wie NO_x o. NH_3 fördern.

Abbildung 4.3 zeigt das Gasversorgungsmodul in der vierten Ausbaustufe frontal und seitlich mit dem Gasversorgungstableau.

Die Versorgung mit den notwendigen Gasen erfolgt auf unterschiedlichen Wegen. Ar, NO, O_2 , H_2 und Druckluft werden der institutseigenen Gasversorgung entnommen. Die Druckluft wird nach der Komprimierung von Öl befreit und getrocknet. Ebenfalls aus der institutseigenen Versorgung wurde Stickstoff entnommen. Dieser wird aus flüssigem Stickstoff vor Ort verdampft.

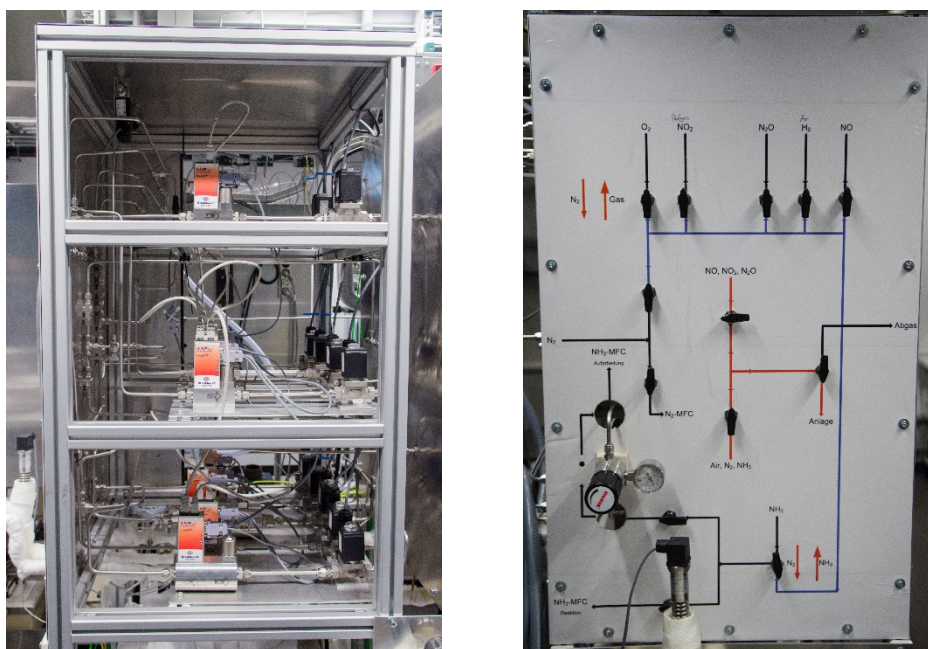


Abbildung 4.3: Gasversorgungsmodul in der letzten Ausbaustufe von vorne und seitlich mit Gasversorgungstableau.

Für die Versorgung mit NH_3 , N_2O und Kalibriergasen wurde im Rahmen von [Hey2013] eine laboreigene Versorgung etabliert. Diese beinhaltet insbesondere spezielle Entspannungsstationen, die ein Spülen des Totraumes zwischen Flaschenausgang und Druckminderer mit Stickstoff erlauben [Hey2013]. Hierdurch sind zwei Punkte gewährleistet: Zum einen kann bei einem Flaschenwechsel

zunächst der Raum zwischen Druckminderer und Flasche mit Stickstoff gespült werden, sodass beim Öffnen des Flaschenanschlusses kein Inhalt der Flasche freigesetzt wird. Dies ist insbesondere für die Kalibriergase, die z. T. NO und NO₂ enthalten, aber auch für die Ammoniakentnahmestation wichtig. Zum anderen wird dadurch vermieden, dass nach einem Flaschenwechsel Sauerstoff in das Rohrleitungssystem zur Anlage gelangen kann. Dieses könnte z. B. mit zuvor gefördertem NO reagieren. Die Ammoniakentspannungsstation ist als Doppelflaschenstation für zwei 40 kg NH₃-Flaschen ausgelegt, um den großen Bedarf an Ammoniak für die Reaktion realisieren zu können. Es kann während des Versuchs zwischen beiden Flaschen nahtlos umgeschaltet werden.

Die verwendeten Gase, Reinheiten und Lieferanten sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Tabelle 4.3: In dieser Arbeit verwendete Gase, Reinheiten und Lieferanten. Anteile sind in (L L⁻¹) angegeben.

Gas/Gasmischung	Reinheit	Lieferant
Ar	5.0	Fa. Westfalen
Druckluft	-	Institut
H ₂	5.0	Fa. Westfalen
N ₂	-	Flüssig, verdampft Fa. Linde
NH ₃	3.8	Fa. Westfalen
N ₂ O	2.5	Fa. Westfalen
NO	2.5	Fa. Linde
O ₂	5.0	Fa. Westfalen
Kalibriergas: 8000 ppm Ar in N ₂	-	Fa. Westfalen
Kalibriergas: 5 % Ar in N ₂	-	Fa. Westfalen
Kalibriergas: 500 ppm CO ₂ in Ar	-	Fa. Westfalen
Kalibriergas: 5 % NH ₃ in Ar	-	Fa. Westfalen
Kalibriergas: 500 ppm NH ₃ in N ₂	-	Fa. Westfalen
Kalibriergas: 10 % NO in Ar	-	Fa. Westfalen
Kalibriergas: 5000 ppm NO ₂ in Ar	-	Fa. Westfalen
Kalibriergas: 1 % N ₂ O in Ar	-	Fa. Westfalen
Kalibriergas: 10 % O ₂ in Ar	-	Fa. Westfalen

Im unteren Teil des Gasversorgungsmoduls ist die Steuereinheit der Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik verbaut. Diese wird in Kapitel 4.3. im Detail beschrieben.

4.2.2. Reaktormodul

Das Reaktormodul beinhaltet drei Hauptkomponenten:

- Eduktvorheizung
- Reaktor mit Produktkühler
- Probennahme für Analytik

Daneben ist im Reaktormodul noch die Druckregelung für den Reaktor und, im Falle des FTIR, auch die Analytik selbst im Reaktormodul untergebracht. Auch die Einrichtungen zum Kalibrieren von Wasser sind in diesem verbaut. Die Details zur Analytik und Kalibrierung von Wasser sind dem folgenden Kapitel 4.2.3. zu entnehmen.

In Abbildung 4.4 ist die Frontalansicht des Reaktormoduls in der letzten Ausbaustufe dargestellt. Auf der linken Seite ist die Eduktvorheizung in Form einer Wendel zu erkennen. In der Mitte befindet sich der 30 mm Reaktor mit integriertem Produktkühler und rechts ist die Druckregelung des Reaktors und der Analytik zu erkennen. Außerdem ist das Tableau zur Schaltung von Reaktor bzw. Bypass zu sehen.

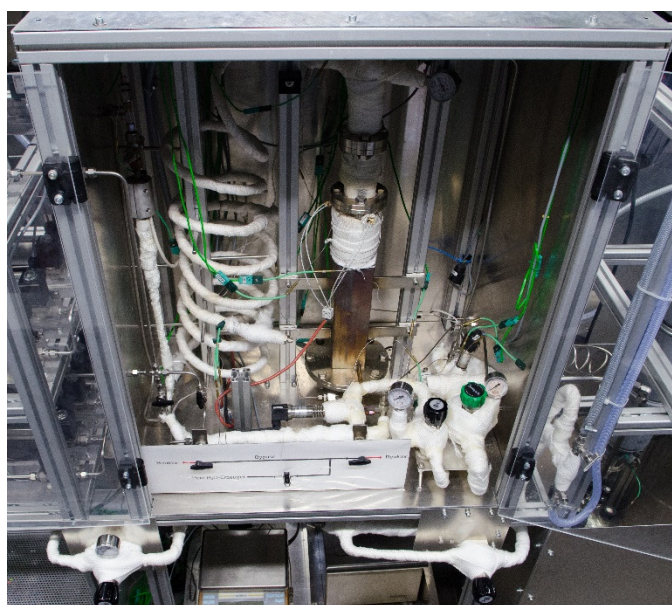


Abbildung 4.4: Reaktormodul in der letzten Ausbaustufe mit Eduktvorheizung, 30 mm Reaktor mit integriertem Produktkühler, Druckregelung und Schalttableau.

Der Gasstrom wird im Reaktormodul über die Eduktvorheizung und den Reaktor/Produktkühler oder im Bypass zum Reaktor geführt. Alle Leitungen im Reaktormodul sind begleitbeheizt. Hierzu kommen verschiedene Heizschnüre und Heizbänder mit unterschiedlichen Längen und spezifischen Leistungen der Fa. Horst zur Anwendung. Die Isolierung erfolgt durch *BCTEX*-Gewebeband (50 mm breit, 2 mm stark) der gleichen Firma, das bis zu einer Dauerbetriebstemperatur von 1000 °C eingesetzt werden kann. Im Bereich des Reaktors kommt zusätzlich ein *BCTEX*-Fließ (500 g m⁻², 1 m breit, 1,8 mm stark) zur Anwendung.

Die Auslegung der Eduktvorheizung ist in [Hey2013] beschrieben. Daraus ging die in Abbildung 4.5 links zu sehende Wendel hervor. Sie besteht aus drei, individuell geregelten Heizabschnitten, deren Regelung jeweils über ein *Inline*-Thermoelement (Aufbau s. Kapitel 4.3.) erfolgt. Jeder Abschnitt besteht aus 2 m langen ¼“-Rohrleitungen, die mit 15 m Heizschnur der Fa. Horst umwickelt sind. Jede dieser Heizschnüre hat eine Leistung von 1,5 kW, sodass eine Gesamtheizleistung von 4,5 kW für die Eduktvorheizung folgt. Die Regelung erfolgt über das PLS.

Die Art der Probennahme unterscheidet sich je nach Ausbaustufe der Anlage und ist deshalb für jede Stufe separat in Kapitel 4.6. beschrieben. Allen Probennahmen gemeinsam ist, dass die Probennahme in einem zweiten, vom Reaktor unabhängigen Druckbereich erfolgt. Der dort anliegende Druck ist stets geringer als der Druck im Reaktor. Hierin liegt auch begründet, weshalb in dieser Anlage keine Versuche unter Atmosphärendruck vorgenommen werden können, sondern immer ein gewisser Überdruck vorherrschen muss.

Die Druckregelung für den Reaktor erfolgt durch einen *Veriflow*-Vordruckregler der Fa. *Parker* (Regler mit schwarzem Knauf in Abbildung 4.4), der beheizbar und bis zu Drücken von 16 bar einsetzbar ist. Bis zu diesem Vordruckregler wurden ¼“-Rohrleitungen verlegt. Ab diesem wurden ½“-Rohrleitungen bis zur Abgasnachbereitung verbaut, um dem vergrößerten Volumenstrom des Gases nach der Expansion gerecht zu werden und einen Rückstau/Druckverlust zu vermeiden. Die folgende zweite Druckstufe wird durch einen Vordruckregler der Fa. *Swagelok* abgeschlossen. Dieser ist ebenfalls beheizbar und bei Drücken bis zu 2,5 bar einsetzbar. In den Ausbaustufen 1 bis 3 erfolgte in dieser zweiten Druckstufe die Probennahme mittels FTIR bzw. QMS in einem Bypass. Nach der zweiten Druckstufe verlässt der Gasstrom das Reaktormodul und wird zur Abgasnachbehandlung geleitet.

Die Druckmessung in den Druckstufen erfolgt sowohl analog mittels Manometer als auch über das PLS durch Druckmessumformer. Hierzu sind in den Ausbaustufen 1 und 2 drei und in den Ausbaustufen 3 und 4 vier Druckmessumformer des Typs *DMU 04* in der Industrieausführung der Fa. *Afriso* verbaut. Diese sind temperaturentkoppelt und somit bei Medientemperaturen von bis zu 300 °C einsetzbar. Jeweils ein Druckmessumformer befindet sich vor und nach dem Reaktor zur Überwachung des Reaktionsdruckes. Ein weiterer ist in der zweiten Druckstufe verbaut, um den dortigen Druck zu überwachen. Für die Ausbaustufen 3 und 4 ist ein zusätzlicher Druckmessumformer im Analytikbypass verbaut. Dieser ist in den Ausbaustufen 1 und 2 nicht notwendig, da das dort verwendete FTIR selbst über einen Druckmessumformer verfügt (s. Kapitel 4.2.3).

Im Folgenden werden die beiden in dieser Arbeit verwendeten Reaktoren mit ihren Produktkühlern dargestellt. Hauptunterschied ist der Reaktordurchmesser. Der erste 10 mm Reaktor wurde, wie in [Hey2013] beschrieben, in Anlehnung an eine ehemalige Konstruktion [Bor2013] entworfen. Der zweite 30 mm Reaktor ist eine Eigenentwicklung, die aus den Erfahrungen mit dem 10 mm Reaktor folgte. Gemeinsam ist den Reaktoren die Wahl des Materials. Beide bestehen aus korrosionsbeständigem, hochtemperaturfestem 1.4841 Stahl (X15CrNiSi25-21). Hiermit ist gewährleistet, dass die Reaktoren auch bei den hohen Reaktionstemperaturen der Ammoniakverbrennung ihre Stabilität gegenüber dem anliegenden Druck behalten. In beiden Reaktoren kann die Temperatur 10 mm vor und nach den Netzen mittels Typ K Thermoelementen gemessen werden. Um den Einfluss auf das Strömungsverhalten im Reaktor möglichst minimal zu halten, wurden Thermoelemente mit einem Durchmesser von 1 mm verbaut. Eine genaue Beschreibung der in der Anlage verbauten Thermoelemente ist Kapitel 4.3 zu entnehmen.

10 mm Reaktor

Der 10 mm Reaktor basiert auf einer bereits bekannten Konstruktion [Hey2013, Bor2013]. Er besteht aus mehreren Innenteilen und einem Außenteil. Die Innenteile fixieren die Katalysatornetze und bilden somit den eigentlichen Reaktionsraum. Das Außenteil fixiert die Innenteile zu einem geschlossenen Reaktor und trägt Anbauteile (Katalysatorheizmantel und Produktvorkühler). In Abbildung 4.5 sind die Innenteile des Reaktors dargestellt.



Abbildung 4.5: Innenteile (Katalysatorhülse und Fixierungsrohre) des 10 mm Reaktors aus [Hey2013].

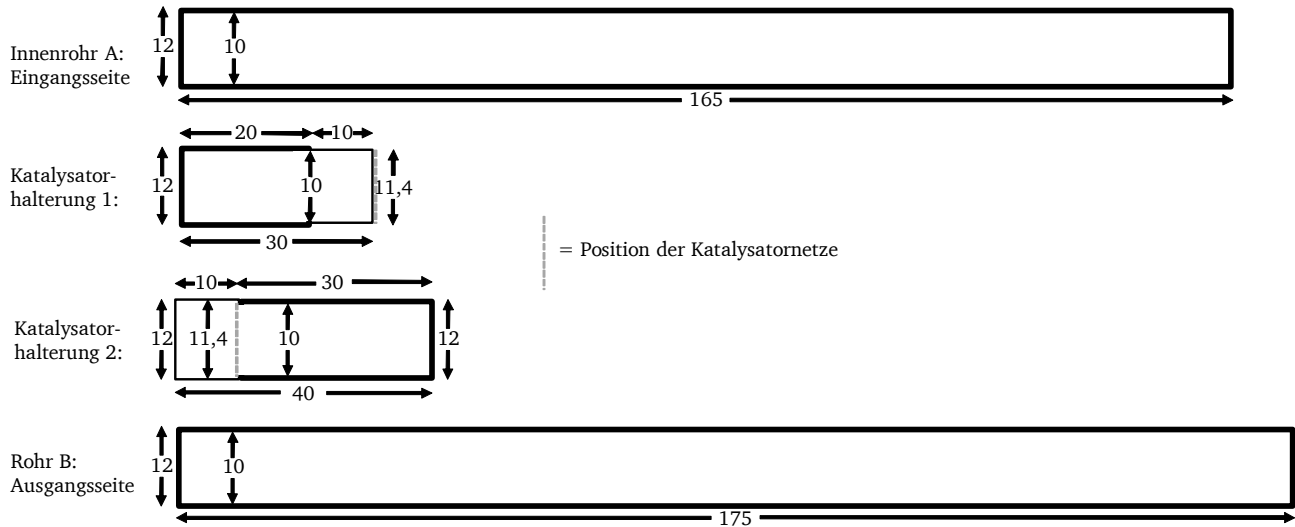


Abbildung 4.6: Skizze der Reaktorinnenrohre des 10 mm Reaktors aus [Hey2013]. Alle Angaben in mm.

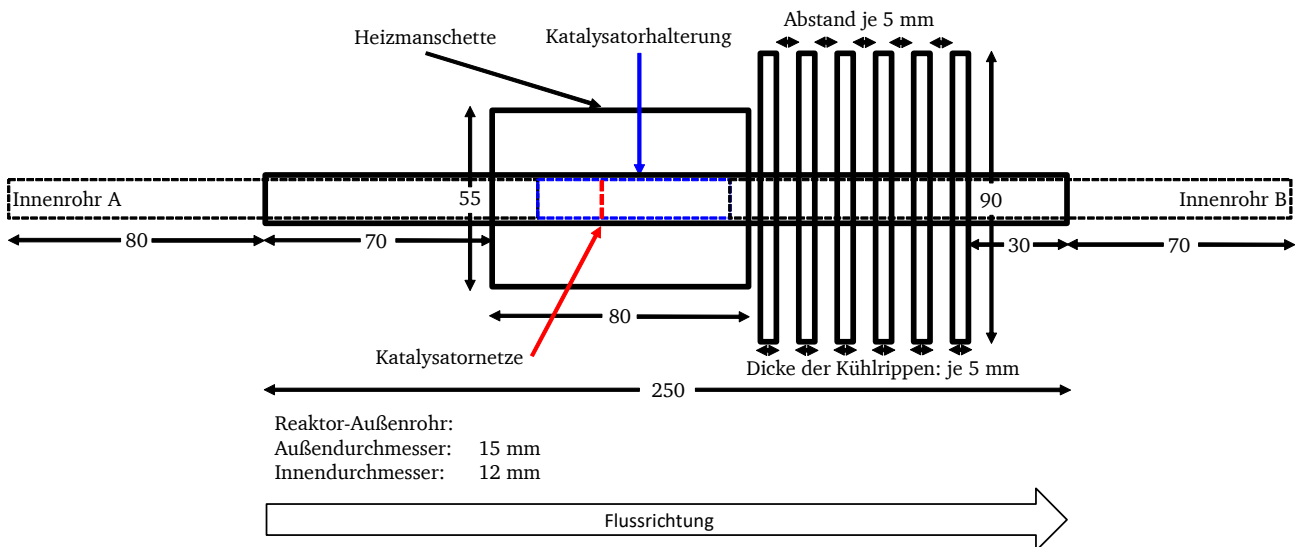


Abbildung 4.7: Skizze des zusammengebauten 10 mm Reaktors modifiziert nach [Hey2013]. Alle Angaben in mm.

In Abbildung 4.6 sind die Maße der Innenteile dargestellt. Die Katalysatorhülsen (Innenrohr 1 und 2) nehmen die Katalysatornetze auf. Hierzu ist Innenrohr 2 bis zu einer Tiefe von 10,0 mm auf 11,4 mm ID aufgebohrt und Innenrohr 1 als Gegenstück auf einen Außendurchmesser von 11,4 mm abgedreht. So können beide Teile ineinander gesteckt werden. Die Katalysatornetze kommen am Ende der Aufbohrung von Innenrohr 2 zum Liegen. Die Lage der Katalysatornetze sowie die Maße des Außenteils des Reaktors mit allen Anbauteilen sind in Abbildung 4.7 gezeigt. Abbildung 4.8 zeigt den zusammengebauten Reaktor.

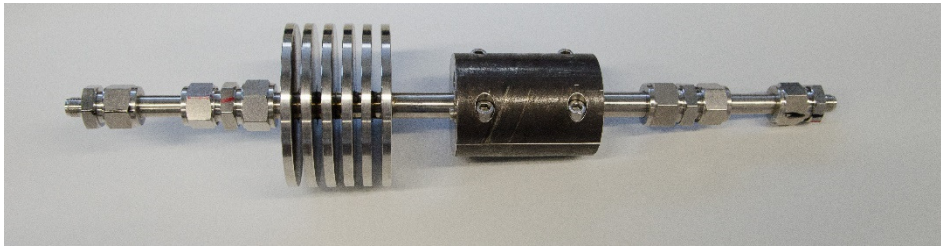


Abbildung 4.8: Zusammengebauter 10 mm Reaktor aus [Hey2013].

Die aufgeschweißten Kühlrippen dienen als Produktvorkühler und reduzieren dadurch die thermische Belastung der folgenden Verschraubungen. Außerdem sollen hierdurch Folgereaktionen reduziert werden. Ein weiterer Produktkühler besteht aus einer Wendel aus 3 m $\frac{1}{4}$ “-Edelstahlkapillare im Reaktormodul.

Zum Zünden der Reaktion wurde eine Heizmanschette (im Weiteren auch Heizmantel genannt) montiert. Diese heizt die darunterliegenden Netze auf, wodurch, bei Zugabe von NH_3 zum Luftstrom, die Reaktion startet. Der Heizmantel ist mit zwei Heizpatronen ($P = \text{je } 600 \text{ W}$) mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Länge von 80 mm der Fa. *Horst* bestückt. Die Manschette kann auch während des Versuchs beheizt werden, um den Einfluss des Wärmeverlusts zu minimieren.

Auf Grund der hohen Reaktionstemperaturen und der damit verbundenen hohen Außentemperaturen des Reaktors wurde eine Reaktorhalterung konstruiert, die einen möglichst geringen Wärmeübertrag auf das Reaktorgestell zulässt. Der Reaktor wird durch zwei Halterungen getragen. Diese bestehen aus einem Edelstahlring, der Bohrungen für drei angespitzte Schrauben besitzt. Diese Schrauben fixieren den Reaktor. Die Abschirmung der Halterung zum Reaktormodul erfolgt durch Isolierplatten des Typs *isoplan 750 GREENLINE* der Fa. *Frenzelit* mit einer Stärke von 10 mm. Abbildung 4.9 zeigt eine der Reaktorhalterungen mit einem beispielhaften Rohr zur Verdeutlichung der Fixiermethode.

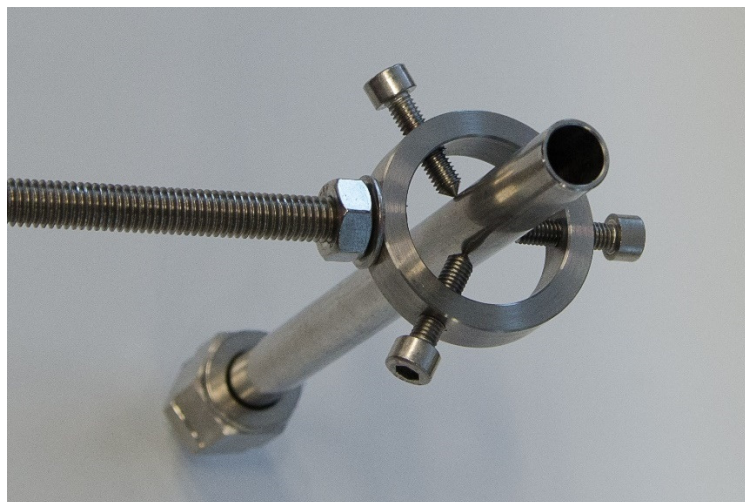


Abbildung 4.9: Reaktorhalterung des 10 mm Reaktors mit einem beispielhaften Rohr zur Verdeutlichung aus [Hey2013].

30 mm Reaktor

Bei dem verwendeten 30 mm Reaktor handelt es sich um eine Weiterentwicklung aus den Erfahrungen mit dem 10 mm Reaktor. Die Ergebnisse, die zu dieser Konstruktion geführt haben, werden im Ergebnisteil und in den Ausbaustufen (Kapitel 4.6.) diskutiert. Neben dem vergrößerten Innendurchmesser, wurde der Reaktor insbesondere mit einem anderen Verschlussystem, einem

statischen Edukt-Mischer und einem effektiveren Produktkühler ausgestattet. Der Reaktor besteht aus drei Bauteilen:

- Reaktoroberteil mit eingebautem statischen Mischer
- Katalysatorfixierung in Form einer Hülse
- Reaktorunterteil mit Aufnahme für die Hülse und eingebautem Produktkühler

Analog zum 10 mm Reaktor werden die Katalysatornetze durch eine Hülse gehalten. Deren Maße sind Abbildung 4.10 zu entnehmen.

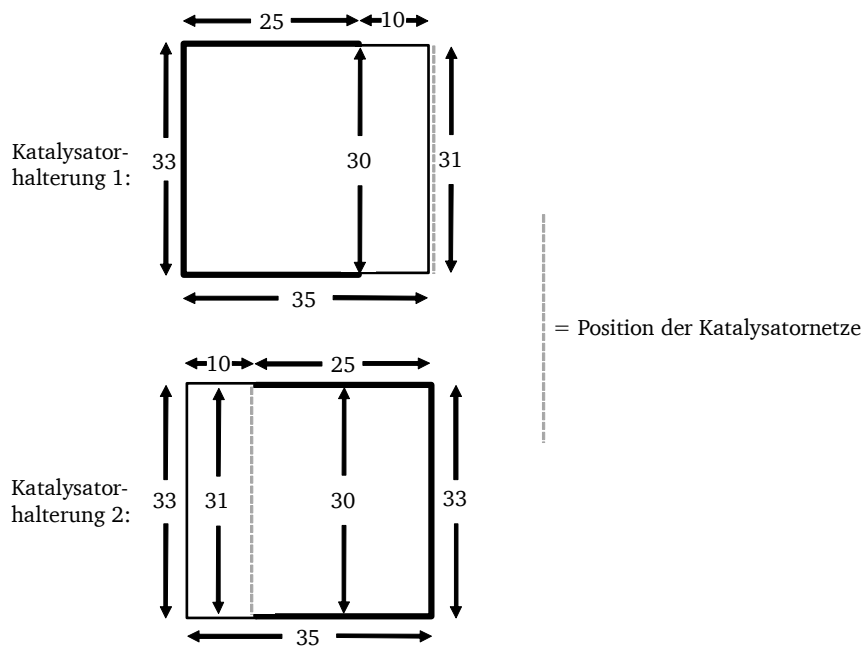


Abbildung 4.10: Maße der Hülse zur Katalysatorfixierung im 30 mm Reaktor. Alle Maße in mm.

Die Hülse wird im Reaktorunterteil eingesetzt. Der Verschluss des Reaktors erfolgt mit dem Reaktoroberteil. Die Maße des Reaktoroberteils sind in Abbildung 4.11, die des Reaktorunterteils in Abbildung 4.12 dargestellt.

Der statische Mischer im Reaktoroberteil dient zur Vermischung der Edukte und zur Vermeidung von lokalen Konzentrationsmaxima. Außerdem kann hierdurch die Einlaufstrecke des Reaktors verkürzt werden. Der Mischer besteht aus Quarzglaskugeln der Fa. *Lenz* mit einem Durchmesser von 5 mm. Das Bett hat eine Höhe von 10 cm. Gehalten werden die Kugeln durch eine perforierte Platte, die im Oberteil eingebaut wurde. Hierzu wurde das Rohr auf einen Innendurchmesser von 33 mm aufgebohrt. Auf den entstandenen Grat wurde die Lochplatte gesetzt.

Das Unterteil beinhaltet den Produktkühler. Dieser besteht aus insgesamt 20 m einer 1/8“-Kapillare, die in zwei Lagen zu einem Haarnadelwärmetauscher gewickelt wurde. Die Anschlüsse werden im unteren Teil des Kühlers aus dem Reaktor herausgeführt. Der Wärmetauscher kann sowohl mit Kühlwasser als auch mit Druckluft als Kühlmedium betrieben werden.

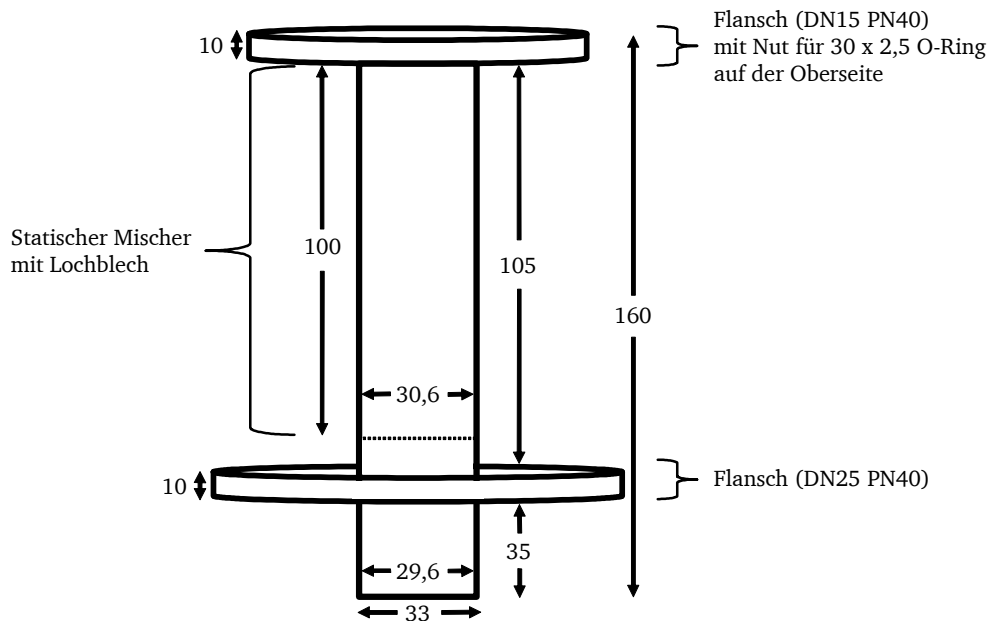


Abbildung 4.11: Maße des Reaktoroberteils im 30 mm Reaktor. Alle Maße in mm.

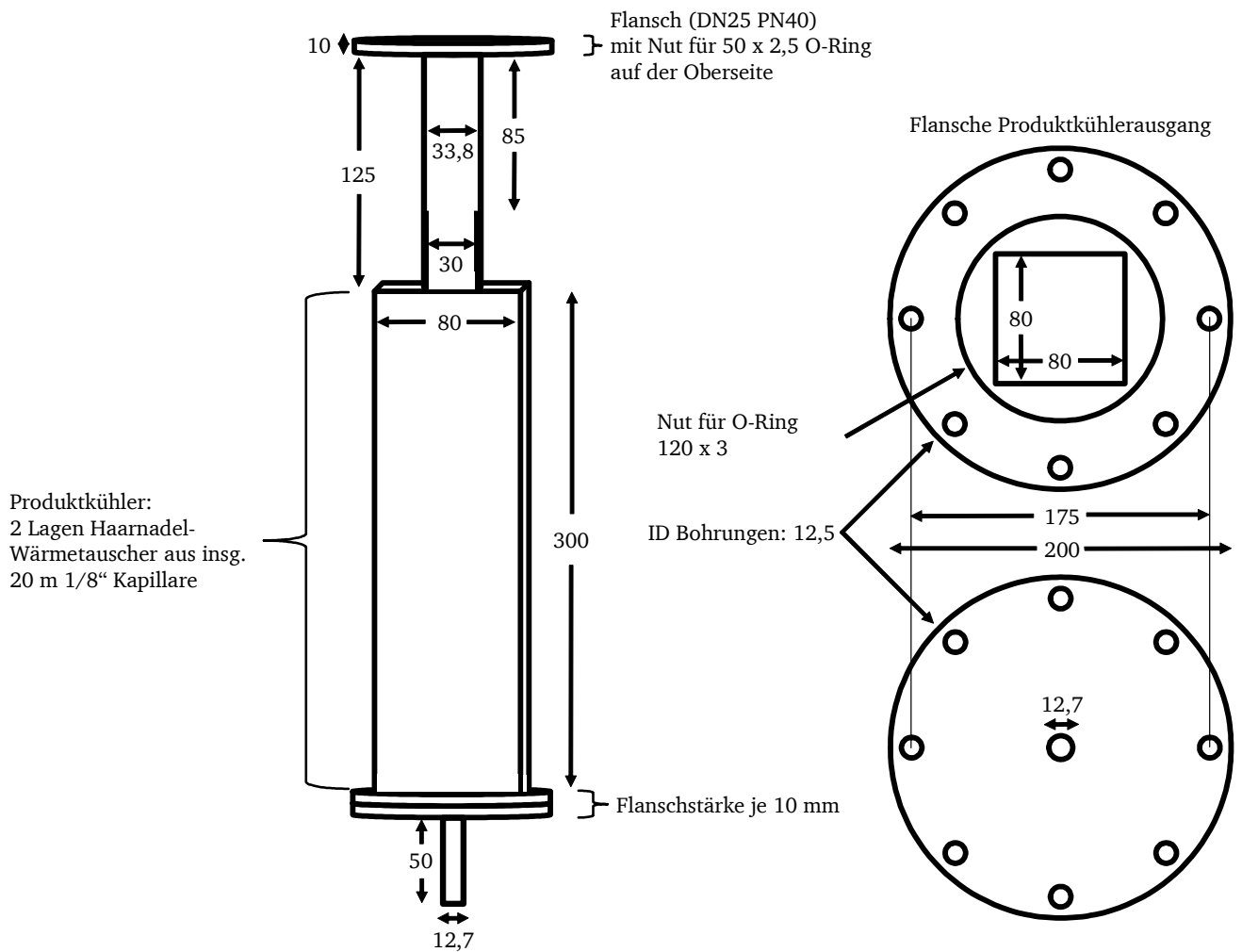


Abbildung 4.12: Maße des Reaktorunterteils im 30 mm Reaktor. Alle Maße in mm.

Der schematische Zusammenbau aller Teile zeigt Abbildung 4.13. Den eingebauten und verrohrten Reaktor im Reaktormodul zeigt Abbildung 4.14.

Als Verschlussystem dienen, im Gegensatz zum 10 mm Reaktor, keine Klemmringverschraubungen, sondern Flansche. Die Dichtung der Flansche erfolgt über hochtemperaturfestes FFKM (*Kalrez*). Jeder der drei Flansche ist mit einer O-Ring-Dichtung ausgestattet. Die Fixierung der Dichtung erfolgt durch einen 2,3 mm tiefe Nut auf je einer Flansch-Seite. Die Übergänge von Flanschverschraubungen auf Klemmringverschraubungen sind am Reaktoreingang mit einem Übergangsstück der Fa. *Hy-Lok* (DN15 PN40 Flansch auf Klemmringverschraubung) und am Reaktorausgang durch ein mittig angeschweißtes $\frac{1}{2}$ “-Rohrstück realisiert. Für die in Ausbaustufe 4 beschriebene Probennahme mittels Quarzglaskapillare, kann durch das $\frac{1}{2}$ “-Rohr die entsprechende Quarzglaskapillare zusammen mit einem Thermoelement zur Bestimmung der Reaktionsgastemperatur 10 mm hinter den Katalysatornetzen eingebracht werden. Hierzu wurde ein entsprechendes Leerrohr durch den Produktkühler geführt, damit ein einfacher Ein- und Ausbau der Kapillare und des Thermoelements ermöglicht wird.

Analog zum 10 mm Reaktor ist auch der 30 mm Reaktor mit einem Heizmantel um die Katalysatornetze ausgestattet, der zwei Heizpatronen ($P = je\ 315\ W$) mit 10 mm Durchmesser und 80 mm Länge der Fa. *Horst* aufnehmen kann.

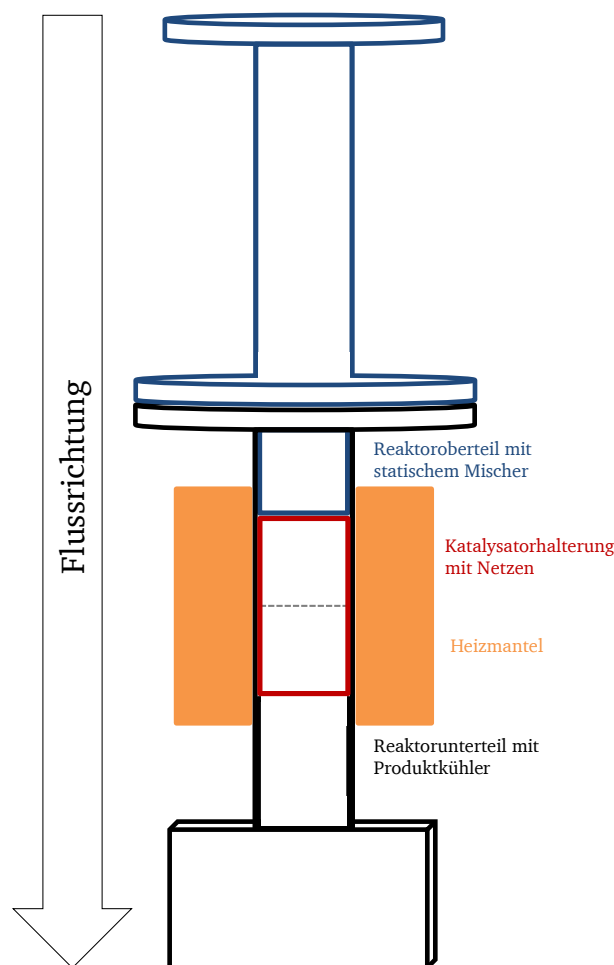


Abbildung 4.13: Schematischer Zusammenbau des 30 mm Reaktors.



Abbildung 4.14: Montierter 30 mm Reaktor im Reaktormodul.

4.2.3. Analytik

Es kamen zwei Analysemethoden zur Anwendung. Zum einen ein FTIR und zum anderen ein QMS. Beide Geräte und deren Konfigurationen werden im Folgenden beschrieben. Eine besondere Herausforderung bei dem untersuchten System stellt der vergleichsweise hohe Anteil an Wasser im Produktstrom mit ca. 15 % (L L^{-1}) dar. Hierzu muss eine entsprechende Kalibrierung der Analytik erfolgen, die im abschließenden Unterkapitel beschrieben ist.

Bis einschließlich zur Ausbaustufe 3 wurde die Analytik über einen Bypass realisiert. Hierfür wurde der Produktgasstrom nach dem Produktkühler und dem Vordruckregler der ersten Druckstufe auf den Analytikbypass und eine Hauptleitung aufgeteilt. Der Bypass kann über ein Magnetventil am Eingang abgesperrt werden, um ggf. die Analytik vom Produktstrom trennen zu können. Der Bypass wie auch die Hauptleitung wurden durch jeweils einen weiteren Vordruckregler und Begleitheizung (s. Kapitel 4.2.2. allgemeine Informationen) bei konstanter Temperatur und Druck betrieben.

In Ausbaustufe 4 wurde die Probennahme in den Reaktor selbst durch eine Quarzglaskapillare verlegt. Diese wurde mit dem QMS über einen Vordruckregler verbunden. Details zu diesem Probennahmeverfahren finden sich in Kapitel 4.6.4.

FTIR

Es wird ein Prozess-FTIR des Typs *Antaris IGS* der Fa. *Thermo Fisher Scientific* eingesetzt. Das Gerät ist mit einem KBr-Strahlenteiler und einem stickstoffgekühltem MCT-Detektor (*Mercury-Cadmium-Tellurid*) ausgestattet. Es wurde eine feste Apertur mit $0,5 \text{ cm}^{-1}$ -Auflösung verbaut.

Bei der verwendeten Messzelle handelt es sich um eine Gasmesszelle mit innenliegender Optik des Typs *Gemini Mars* der Fa. *International Crystal Laboratories*. Der Zellenkörper besteht aus Edelstahl und umschließt ein Gasvolumen von 0,5 L. Durch die verwendeten Spiegel wird ein Strahlenweg von 1,8 m erreicht. Bei den Spiegeln werden mit Yttriumoxid beschichtete, vergoldete Spiegel genutzt, da

diese eine bessere Resistenz gegen die Medien und Bedingungen im Vergleich zu nicht beschichteten Spiegeln aufweisen. Als Fenstermaterial kommt CaF_2 zum Einsatz. Die Zelle selbst wird durch einen im FTIR verbauten Regler und einem Heizmantel auf 220 °C beheizt.

Neben der Messzellentemperatur-Regelung ist eine zusätzliche Messung des Absolutdrucks in der Zelle verbaut. Hierzu wird ein Druckmessumformer genutzt, der direkt hinter der Zelle in die Leitung über ein T-Stück positioniert ist. Dadurch ist gewährleistet, dass Druck und Temperatur während den Messungen in der Zelle konstant gehalten werden können. Die gemessenen Werte werden über eine USB-Schnittstelle an den Messrechner übermittelt und dort aufgezeichnet. Die Übertragung der Messwerte des FTIR erfolgt über eine zweite USB-Schnittstelle zum Messrechner. Zur Kalibrierung, Messung, Auswertung und Datenübertragung in das PLS werden die mitgelieferten Softwarepakete *Omnice* (Version 9) und *Result* (Version 3 SP10) genutzt. Als Schnittstelle zur Datenübertragung von *Result* an das PLS dient der integrierte OPC-Server. Mit diesem werden die gemessenen Konzentrationen, Druck und Temperatur der Messzelle an das PLS übertragen. Im PLS werden die so erhaltenen Daten mit Zeitstempel gespeichert.

Die Kalibrierung erfolgt durch Mehrpunktmessungen mit verschiedenen Volumenanteilen einer Komponente. Die Mischungen werden über das Gasversorgungsmodul bereitgestellt. Als Trägergas dient Stickstoff. Es werden Drei- bis Fünfpunktkalibrierungen durchgeführt. Die Vorgehensweise zur Kalibrierung von Wasser über einen Wassererzeuger wird im Weiteren im Detail erläutert. Die Kalibrierung von NO_2 erfolgt ebenfalls über diesen Wassererzeuger. Hierzu wird NO mit Sauerstoff im Überschuss ohne Zuheizung über den Oxidationskatalysator (s. Kalibrierung von H_2O) gefördert. Durch Bestimmung des NO-Gehalts im FTIR wird der Anteil an entstandenem NO_2 berechnet.

Je nach Fahrweise der Anlage (Voll- oder Teilumsatz) kann der Volumenanteil an Ammoniak in einem sehr weiten Bereich variieren. Aus diesem Grund werden mehrere Kalibrierbereiche mit unterschiedlichen Bandenbereichen für Ammoniak definiert, um eine möglichst genaue Analyse für jeden Bereich an Volumenanteilen zu ermöglichen. Hierdurch wird vermieden, dass für hohe Anteile eine zu geringe Transmission erreicht wird und für niedrige Konzentrationen das Signal im Rauschen untergeht. Die verwendeten Bandenbereiche und die Methodik sind in Kapitel 4.8.1. beschrieben.

QMS

Bei den Messungen mit einem QMS kommt ein *GAM 400* der Fa. *InProcess* zum Einsatz. Dieses kann in einem Massenbereich von 1 – 300 amu eingesetzt werden. Die Analysatoreinheit besteht aus einer offenen *Cross-Beam*-Ionenquelle mit zwei Yttrium-Filamenten und Elektronenführungsmagneten. Das Quadrupolstabsystem besteht aus Molybdänstäben mit 8 mm Durchmesser und 200 mm Länge. Als Detektoren sind sowohl ein Faraday- als auch ein *off-axis* SEV-Detektor verbaut. Der Gaseinlass ist über einen zweistufigen Rezipienten realisiert, der aus einen Vorvakuum-Bereich und einen UHV-Bereich besteht. Der Vorvakuum-Bereich wird über eine beheizbare Quarzkapillare (eigener Regler, $T = 220$ °C) und eine Drehschieberpumpe erreicht. Der Druck in diesem Bereich beträgt während der Messungen ca. 0,28 mbar. Der UHV-Bereich ist über eine Blende mit dem Vorvakuum-Bereich verbunden. Das UHV wird über eine Turbomolekularpumpe und eine Drehschieberpumpe hergestellt. Beide Drehschieberpumpen werden durch einen Wasserkreislauf gekühlt. Die Steuerung des QMS erfolgt durch einen eigenen Miniatursteuerrechner, der über eine RS232-Schnittstelle mit dem QMS verbunden ist. Die Kalibrierung und Messung erfolgt mittels des mitgelieferten Softwarepakets *Quadstar 32 bit*. Die Datenübertragung in das PLS erfolgt über LAN mit einem OPC-Server.

Für die Kalibrierung werden Kalibriergase (s. Kapitel 4.2.1.) in Argon genutzt. Für quantitative QMS-Messungen sind lediglich Einpunktkalibrierungen notwendig, da die Ionenintensität direkt proportional zum Volumenanteil ist. Die Dosierung erfolgt über das Gasversorgungsmodul. Vor jeder Neukalibrierung des QMS erfolgen eine *Offset*-Wert-Bestimmung sowie eine Massenskalenjustierung anhand von Luft. Zudem wird ein elektronischer Hintergrund für alle relevanten m/z -Verhältnisse gemessen, der von allen folgenden Messungen durch die Software abgezogen wird. Die Bestimmung des elektronischen Hintergrunds erfolgt mit Stickstoff für alle m/z -Verhältnisse des Argons und für alle anderen mit Argon als Spülgas. Die Methodik und Berechnung der Volumenanteile wird in Kapitel 4.8.2. erläutert.

Tabelle 4.4 zeigt die Betriebsparameter des *GAM 400* QMS. Die gemessenen Ionenströme unterliegen einem Drift auf Grund der nachlassenden Empfindlichkeit des SEV-Detektors. Dies kann korrigiert werden, indem die SEV-Spannung in regelmäßigen Abständen erhöht wird. Dies ist allerdings mit einer Neukalibrierung des QMS verbunden. Die SEV-Spannung wird so eingestellt, dass die geringste ($m/z = 12$ bei CO_2 aus der Luft) im Bereich von 10^{-12} A und die größte Intensität ($m/z = 28$ bei N_2 aus der Luft) im Bereich von 10^{-7} A liegen. Im Rahmen dieser Arbeit lagen die SEV-Spannungen im Bereich von 1500 V.

Tabelle 4.4: Parameter des *GAM 400* QMS.

Parameter	Einheit	Wert
Dwell	s	0,5
Resolution	-	35
Amp. Mode	-	Auto D
Range-L	A	E-10
Pause-Cal.	-	3.0
Ionisationsspannung	eV	55

Kalibrierung von H_2O

Zur Kalibrierung von Wasser wurden zwei verschiedene Methoden angewendet. In den Ausbaustufen 1 und 2 wurde ein Wassererzeuger genutzt, der in [Hey2013] beschrieben ist. Es handelt dabei um einen Reaktor mit einem geträgerten Platinkatalysator (*Platin-Katalysator ST-Typ für normal-sensitive Messungen*, Fa. Shimadzu, Artikel-Nr.: 638-60116), der durch eine Heizmanschette auf 220°C geheizt wird. In diesem wird Wasserdampf direkt aus den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff gewonnen. Die Dosierung der Gase erfolgt im Gasversorgungsmodul. Die Konzentration wird über Verdünnung mit Stickstoff eingestellt. Herausfordernd bei dieser Methode ist die Kontrolle der Temperatur im Reaktor durch die stark exotherme Reaktion bei hohen Wasserkonzentrationen.

Aus diesem Grund wurde die Dosierung für Wasser in den Ausbaustufen 3 und 4 optimiert. Hierfür wurde ein Wasserverdampfer eingesetzt. Dieser besteht aus einem Kupferblock mit den Maßen $55 \times 160 \times 200$ mm, der mit vier Heizpatronen der Fa. Horst ($P = \text{je } 160 \text{ W}$) mit je 1 mm Durchmesser und 100 mm Länge beheizt wird. In das Innere ist ein Schlitz mit den Maßen $5,1 \times 150,0$ mm gefräst, der mit Stahlkugeln von 5 mm Durchmesser gefüllt ist, um eine Oberflächenvergrößerung zu erreichen. Flüssiges VE-Wasser wird über eine HPLC-Pumpe in ein T-Stück vor dem Block dosiert. Dort wird es von einem heißen Gaststrom (N_2 oder Ar) in den Verdampfer gefördert. Der Anschluss des Wasserverdampfers ist in den Fließbildern der Ausbaustufen 3 und 4 dargestellt.

Der Wasserverdampfer wird bei einer Temperatur von 200 bis 250 °C betrieben. Die Regelung erfolgt über das PLS. Die Menge des geförderten Wassers wird gravimetrisch bestimmt. Das Vorratsgefäß der HPLC Pumpe steht dafür auf einer Laborwaage. Über den Massenstrom an Wasser und dem Inertgasstrom kann der Volumenanteil an H₂O eingestellt werden.

4.2.4. Abgasnachbereitung

Alle Produktgase, sowohl aus dem Hauptstrom als auch aus dem Analytikbypass, werden am Ausgang des Reaktormoduls nach dem jeweiligen Vordruckregler wieder vereint und der Abgasnachbereitung im dritten Modul zugeführt.

Die Notwendigkeit einer Abgasnachbehandlung ergibt sich aus den Gefahren für Menschen und Umwelt, die von den Edukten bzw. den Produkten der Reaktion ausgehen. Relevant sind hier insbesondere NH₃ (giftig, ätzend und umweltschädlich), NO (giftig, ätzend und oxidierend), NO₂ (sehr giftig, ätzend und oxidierend) und N₂O (oxidierend). Letzteres ist nicht akut toxisch – im medizinischen Bereich gängiges Analgetikum – die Emission gilt es jedoch primär wegen der ozonschädigenden Wirkung zu vermeiden (s. Kapitel 3.1.4.). Für die Arbeiten im Labor gelten MAK-Werte (maximale Arbeitsplatzkonzentration) für alle Stoffe:

- NH₃: 20,0 ppm [Ges2017]
- NO: 0,5 ppm [Ges2017a]
- NO₂: 0,5 ppm [Ges2017b]
- N₂O: 100,0 ppm [Ges2017c]

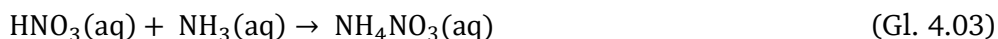
Die MAK-Werte sind durch eine konsequent geschlossene Anlagenführung einzuhalten. Für die Emission von Laboranlagen gibt es keine vereinheitlichte Regelung. Aus diesem Grund werden die Vorgaben der maximalen Emission in die Umwelt nach der *Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft* (kurz: TA-Luft) als Anhaltspunkt herangezogen. Diese stellt die Verwaltungsvorschrift zum deutschen Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) dar und regelt die maximalen Emissionen von technischen Anlagen in produzierenden Betrieben. Die letzte Neufassung dieser Vorschrift ist am 01. Oktober 2002 in Kraft getreten [BMU2002]. Hierin ist definiert:

„Die Emissionen an Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid im Abgas dürfen die Massenkonzentration 0,20 g/m³, angegeben als Stickstoffdioxid, nicht überschreiten. Die Emissionen an Distickstoffdioxid im Abgas dürfen die Massenkonzentration 0,80 g/m³ nicht überschreiten“ [BMU2002].

Werden die Massenkonzentrationen auf Volumenanteile (bei 20 °C, 1,013 bar und der Annahme von idealen Gasen) umgerechnet, ergeben sich maximale Konzentrationen von 104,6 ppm an Stickoxiden und 437,4 ppm an N₂O in der Abluft. Deshalb werden die Komponenten durch eine Abgasnachbehandlung zunächst weitestgehend in eine unschädliche Form überführt, bevor die restlichen Abgase der Institutsabluft zugeführt werden. Eine erste Auslegung ist [Hey2013] zu entnehmen. Die hier beschriebene Abgasnachbereitung entspricht einer Modifikation der damaligen Auslegung.

Konzeptionell wird bei der Abgasnachbehandlung analog zur zweiten bzw. dritten Verfahrensstufe des Ostwald-Verfahrens vorgegangen. Produziertes NO wird mit frischem Luftsauerstoff nach Gleichung 4.01 zu NO₂ oxidiert und dieses anschließend in einer Absorptionskolonne reaktiv zu wässriger HNO₃-Lösung nach Gleichung 4.02 umgesetzt. Nicht umgesetztes NH₃ wird ebenfalls durch den Wasserstrom

in der Kolonne absorbiert. HNO_3 und NH_3 reagieren in der wässrigen Lösung nach Gleichung 4.03 zu gelöstem NH_4NO_3 , das unproblematisch zu entsorgen ist.



Aus diesem Konzept folgt der Aufbau der Abgasnachbehandlung. Zunächst werden Druckluft und Wasser zum Gasstrom zugegeben. Das Wasser dient hierbei zur Kühlung, da die Bildung von NO_2 bei niedrigen Temperaturen thermodynamisch favorisiert ist. Das gekühlte und mit Luft versetzte Gemisch wird dann dem Sumpf einer Füllkörperkolonne zugeführt. Diese besteht aus einem modifizierten Vierhalskolben als Sumpf und PE-Rohren mit einem Innendurchmesser von 75 mm. Der Innenraum ist mit *Interpack* Füllkörpern (Größe: 15 mm, Stahl: V4A) der Fa. *Vereinigte Füllkörper-Fabriken* bis zu einer Höhe von 110 cm gefüllt. Oberhalb der Füllkörper wird Frischwasser zudosiert. Im Bereich der Füllkörper ist die Kolonne als Doppelmantelkolonne ausgelegt. Der äußere Mantel mit 110 mm Durchmesser wird mit Wasser gekühlt, um die Reaktionswärme der Absorption abzuführen. Im Sumpf werden Temperatur und pH-Wert der Lösung gemessen. Außerdem befindet sich hier der Abfluss zum Institutsabwasser.

Die pH-Messung erfolgt über eine pH-Elektrode des Typs *JUMO ecoLine pH-Einstabmessketten* der Fa. *Jumo*. Diese ist über einen *JUMO ecoTRANS pH 03* Messumformer (ebenfalls Fa. *Jumo*) am PLS angeschlossen und bildet den Regelkreis für die Zuführung von NH_3 in den Sumpf zur Neutralisation der Salpetersäure. Der zur Dosierung genutzte MFC ist Teil des Gasversorgungsmoduls.

Abbildung 4.15 zeigt das Fließbild der Abgasnachbehandlung. Abbildung 4.16 zeigt die Absorptionskolonne.

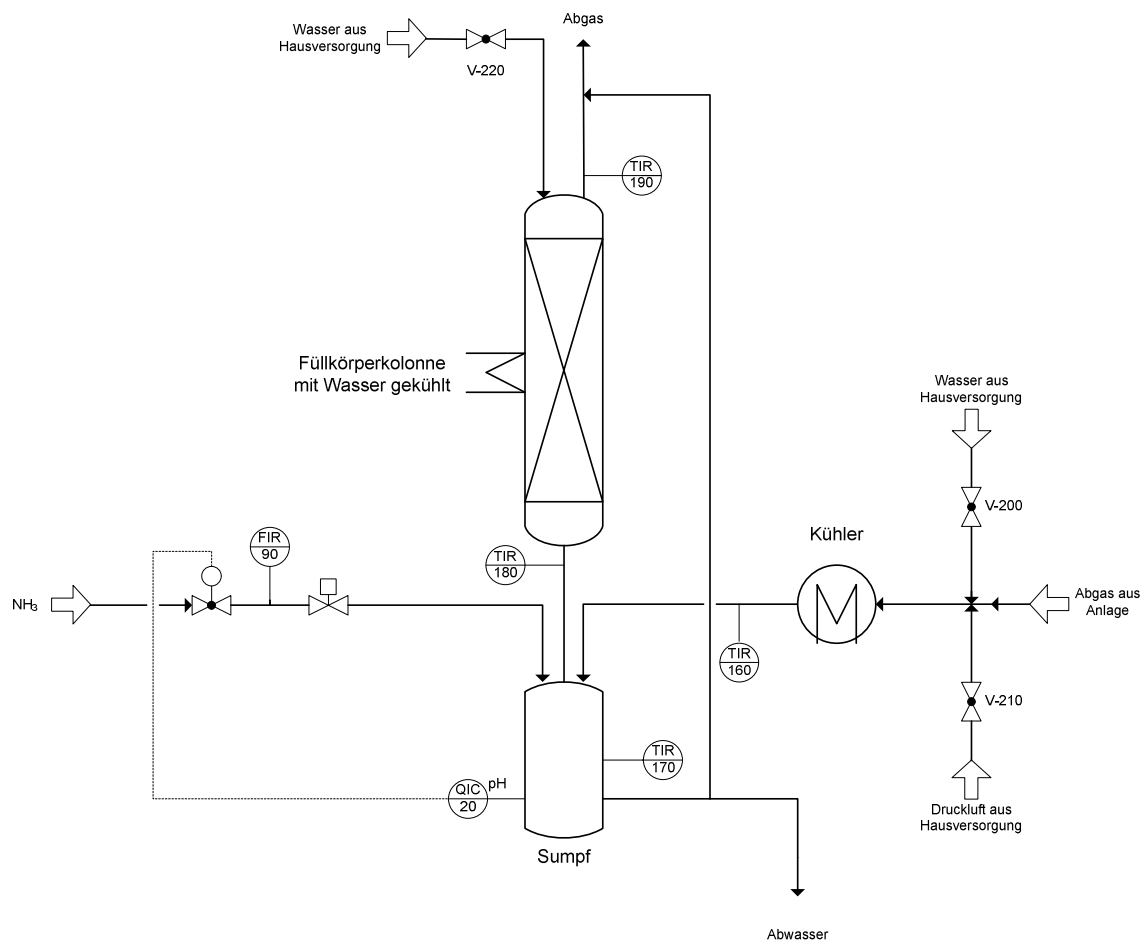


Abbildung 4.15: Fließbild der Abgasnachbehandlung.

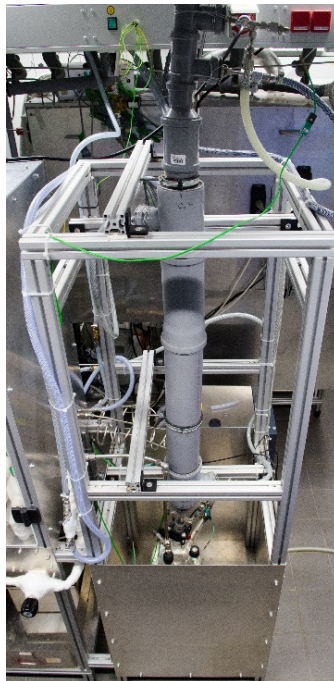


Abbildung 4.16: Abgasnachbehandlungsmodul.

4.3. Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik

Der Anforderung nach einer möglichst vollständigen Automatisierung der Anlage wird mit einer entsprechenden Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik (kurz: MSR) nachgekommen. Die Realisierung erfolgte mittels einer Feldbus-Technik der Fa. *Beckhoff*. Als Schnittstelle zum PC wurde das *EtherCat*-Protokoll gewählt, das einen Industriestandard in der MSR darstellt. Das Feldbussystem besteht aus einzelnen Klemmen zur Aufnahme von analogen (Thermoelemente bzw. 4–20 mA Einheitssignale) und digitalen Messgrößen (Grenzwertschalter) und Ausgabe von digitalen Signalen (zur Steuerung von Heizelementen und Magnetventilen). Direkt in das *EtherCat*-System eingebunden sind die in Kapitel 4.2.1. beschriebenen MFCs, die über entsprechende Schnittstellen verfügen.

Das Feldbussystem ist zusammen mit der Stromversorgung der MFCs und der Steuereinheiten für die Heizelemente in zwei 19“-Racks verbaut. Diese MSR-Steuereinheit ist ein Eigenbau der institutseigenen Elektronikwerkstatt. Das Rack ist in Abbildung 4.17 dargestellt.

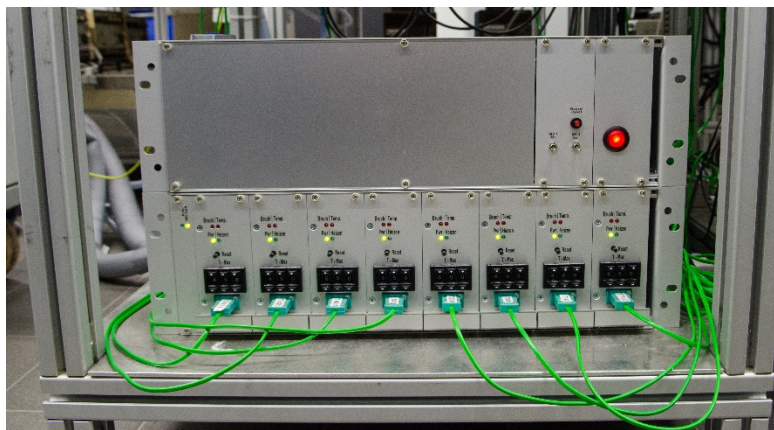


Abbildung 4.17: MSR-Steuereinheit der Versuchsanlage.

Im unteren Bereich sind die Steuereinheiten für die Heizelemente der Anlage zu erkennen. Bei diesen handelt es sich um Halbleiterrelais, die über die digitalen Ausgänge des Feldbussystems gesteuert werden. Sie sind Teil des Sicherheitskonzepts, da sie ausschließen, dass es beim Absturz des Steuerrechners zu einem ungewollten Dauerheizen der Heizelemente kommt. Nur wenn der Steuerrechner in periodischen Abständen ein „*Watchdog*“-Signal (an/aus) an die Box sendet, sind die Halbleiterrelais freigeschaltet. Außerdem verfügt jedes Heizelement über ein Sicherheitsthermoelement, das direkt an der Halbleiterrelais-Einheit angeschlossen ist und dauerhaft überprüft, ob die Sicherheitstemperatur überschritten wurde oder das Sicherheitsthermoelement einen Bruch aufweist. In beiden Fällen wird das Halbleiterrelais gesperrt. Weiteres zum Thema Sicherheitstechnik s. Kapitel 4.4.

Die Kommunikation zwischen Rechner und Feldbussystem wird mittels der Software *TwinCAT 3 IO* (Version 3.1.4016.0, ebenfalls Fa. *Beckhoff*) umgesetzt. Als Prozessleitsystem (kurz: PLS) kommt *SARA* (Version: 2014.1.2.2) der Firmen *MeasX* und *Umicore* zum Einsatz. Dieses auf *LabVIEW* (Version 13.0.1f2 von *National Instruments*) basierende PLS bietet, neben einer anpassbaren grafischen Benutzeroberfläche zur Anlagensteuerung, verschiedene Module/Server zur Steuerung von MFCs, PID-Regler (z. B. Heizelemente), Verbindung mit OPC-Servern (Anbindung an die Analytik) und die Möglichkeit zur Implementierung von Grenzwertschaltungen (s. Kapitel 4.4.). Daneben können Versuchsabläufe über eine XML-basierte Programmiersprache automatisiert werden, sodass auch Langzeitversuche ermöglicht werden. Messwerte können mit Zeitstempel in Tabellenform erhalten werden.

Die genutzten Messstellen sind den Fließbildern der jeweiligen Ausbaustufen in Kapitel 4.6. zu entnehmen. Bereits erwähnt wurden diverse Druckmessumformer, die über ein analoges 4 – 20 mA Signal an das Feldbussystem gekoppelt sind. Ebenfalls über dieses analoge Signal ist der pH-Wertmessumformer der Absorptionskolonne mit dem System verbunden. Der Wasserwächter (s. Kapitel 4.4.) ist über ein digitales Signal verbunden. Alle Thermoelemente sind über spezielle Feldbusklemmen für Typ K-Thermoelemente (NiCr-Ni Thermoelemente) angeschlossen. Bei den verwendeten Thermoelementen handelt es sich um 1,5 mm starke und 250 mm lange Mantelthermoelemente (*Inconel* Stahlschlüssel 2.4816) der Fa. *TMH*. Eine Ausnahme bilden die Thermoelemente im Reaktor, die je 1 cm vor und hinter den Katalysatornetzen verbaut sind. Diese sind 1 mm stark und 500 mm lang. Durch den geringeren Durchmesser soll der Einfluss auf die Strömungsdynamik reduziert werden. Alle Regelthermoelemente sind direkt im Medienstrom verbaut, sodass auf die Medientemperatur geregelt wird. Die Sicherheitsthermoelemente sind jeweils zwischen dem Heizelement und der zu heizenden Oberfläche verbaut, wodurch sichergestellt wird, dass keine Überhitzung der Heizelemente eintreten kann.

Die Auslegung der MSR und des PLS wurden so vorgenommen, dass Langzeitversuche (über Tage und Wochen) möglich sind. Solche Messungen sind jedoch nicht Bestandteil dieser Arbeit. Hierbei wurden insbesondere diverse Sicherheitsschaltungen berücksichtigt, die die Anlage, im Falle einer Störung, in einen sicheren Betriebszustand bringen.

4.4. Sicherheitskonzept

Wie in den vorherigen Kapiteln bereits aufgezeigt wurde, benötigt der Betrieb einer (Versuchs-)Anlage zur Ammoniakoxidation einige Sicherheitsvorkehrungen insbesondere im Hinblick auf Langzeitversuche über mehrere Tage oder Wochen ohne eine ständige Überwachung durch einen Anlagenfahrer. Folgende Punkte wurden bedacht:

- Giftige, korrosive Medien
- Explosionsgrenzen von Ammoniak in Luft (Ausfall Druckluft)
- Überdrucksicherung
- Bildung von Ammoniumnitrat bei Teilumsatz
- Überhitzung von Heizelementen
- Ausfall des PLS/Steuerrechners
- Stromausfall
- Wärmestau im Reaktormodul
- Wasseraustritt an der Absorptionskolonne

Die verhältnismäßig großen Volumenströme der Versuchsanlage zusammen mit der Toxizität und Korrosivität von NO, NO₂ und NH₃ stellen eine Herausforderung dar. Ein Teil des Sicherheitskonzepts ist die Umwandlung der Stoffe in ungefährliche Stoffe durch die in Kapitel 4.2.4. dargestellte Abgasnachbereitung. Zudem ist das Reaktormodul entsprechend abgesaugt, um im Falle eines Stoffaustritts eine Freisetzung in das Labor zu unterbinden. Der Korrosivität wurde durch die konsequente Nutzung von Edelstahl und beständigen Dichtungsmaterialien (s. z. B. *Kalrez* O-Ringe im 30 mm Reaktor) Rechnung getragen. Für Langzeitversuche ist eine entsprechende Raumlufüberwachung eingeplant.

Ammoniak bildet mit Luft in bestimmten Mischungen ein explosives Gemisch. Unter Normalbedingungen liegt die untere Explosionsgrenze (UEG) bei 14,0 % (mol mol⁻¹) und die obere Explosionsgrenze (OEG) bei 32,5 % (mol mol⁻¹) [Ges2017]. Die Explosionsgrenzen sind zudem von der Gasgeschwindigkeit, dem Druck und dem Wassergehalt abhängig [Thi2000]. Zudem muss mit lokalen Konzentrationsmaxima gerechnet werden. Aus diesem Grund wird für die Versuchsanlage ein Maximum von 11,5 % (mol mol⁻¹) Ammoniak in Luft definiert. Dieser Wert wird vom PLS dauerhaft (alle 0,5 s) über die Ist-Fördermengen der entsprechenden MFCs ermittelt. Sobald der Grenzwert für mehr als 30 s überschritten wird oder größer/gleich 13,0 % (mol mol⁻¹) ist, werden die Ammoniak- und die Druckluftversorgung unterbrochen und die Anlage mit Stickstoff gespült.

Zum Schutz vor Überdruck im Reaktor und insbesondere in der Analytik sind in jeder Druckstufe Überströmventile der Fa. *Hy-Lok* verbaut, die bei 6,0 bar (abs.) (in der Reaktordruckstufe) bzw. 2,5 bar (abs.) (in der Analytikdruckstufe) ansprechen und das Gas in die Absaugung strömen lassen bis der Grenzdruck wieder unterschritten wird. Ein möglicher Grund für einen Druckanstieg ist die Bildung von NH₄NO₃, das sich an den Rohrwandungen abscheiden kann. Neben dem Druckanstieg besteht bei festem Ammoniumnitrat die Gefahr einer explosiven Zersetzung. Aus diesem Grund werden alle Rohrleitungen nach dem Reaktor auf mindestens 200 °C beheizt, wodurch die Bildung von Ammoniumnitrat unterbunden wird. Bedingungen für die Bildung von NH₄NO₃ sind der nicht vollständige Umsatz von Ammoniak am Katalysator, das Vorliegen von NO₂ in der Gasphase und eine Gasphasentemperatur von unter 200 °C. Sind diese Bedingungen erfüllt, bildet sich Ammoniumnitrat nach Gleichung 4.04.



Ab einer Temperatur von 170 °C wird gebildetes Ammoniumnitrat nach Gleichung 4.05 zu Lachgas zersetzt [Ges2017d]:



Die Bildung bzw. die anschließende Zersetzung kann dadurch auch das analytische Ergebnis beeinflussen. Eine Unterscheidung der Vorgänge am Katalysator von den nachgeschalteten Reaktionen ist nicht möglich.

Im vorhergehenden Kapitel wurden bereits die Sicherheitseinrichtungen zum Betrieb der Heizelemente beschrieben. Kernstück sind Halbleiterrelais-Einheiten mit eingebauten Sicherheitsschaltungen. Diese geben den Strom des Relais nur frei, wenn ein angeschlossenes Sicherheitsthermoelement unter der eingestellten Grenztemperatur liegt. Diese Thermoelemente sind jeweils zwischen Heizelement und zu heizender Fläche eingebaut. Außerdem wird das Thermoelement selbst, durch die Sicherheitsschaltung in der Halbleiterrelais-Einheit, ständig auf Bruch geprüft.

Eine zweite Sicherung im Zusammenhang mit den Heizelementen ist ein sog. „*Watchdog*“. Dieser empfängt ein periodisches, digitales Signal vom Steuerrechner bzw. dem PLS. Empfängt der *Watchdog* kein oder ein Dauersignal, was für einen Absturz des PLS bzw. des Steuerrechners spricht, schaltet dieser die Heizelemente aus. Eine erneute Inbetriebnahme ist nur möglich, wenn wieder ein Signal vom Steuerrechner gesendet wird.

Im Falle eines Stromausfalles sperren alle Magnetventile hinter den MFCs, sodass die Reaktion automatisch unterbrochen wird. Durch die exotherme Reaktion hat die Anlage bis zum Ausfall eine große Menge an Abwärme produziert und z. T. in den Edelstahlbauteilen gespeichert. Dadurch besteht

die Möglichkeit, dass es bei einem Stromausfall zu einem Hitzestau in Reaktor und Leitungen durch den Wegfall der Konvektion durch den Volumenstrom kommen kann. Zusätzlich wirken die aggressiven Medien auf die Materialien ein ohne abzufließen. Aus diesem Grund ist ein Sicherheitsmagnetventil verbaut, das im stromlosen Zustand geöffnet ist und direkt an der Stickstoffversorgung angeschlossen ist. Stickstoff aus der Institutsversorgung steht auch im Falle eines Stromausfalles dauerhaft zur Verfügung, sodass eine Kühlung und Spülung für diesen Fall sichergestellt ist. Daneben dient es auch zur Notfallspülung, wenn z. B. die Explosionsgrenze von NH_3 in Luft erreicht wird. In diesem Fall erfolgt die Öffnung des Ventils jedoch über das PLS.

Ferner muss die produzierte Wärme aus dem Reaktormodul abgeführt werden bzw. die Temperatur im Reaktormodul überwacht werden, um Schäden an den verbauten Armaturen und Apparaturen zu vermeiden. Hierzu ist ein Thermoelement im Bereich der Moduldecke verbaut, mit dem die Temperatur kontinuierlich überwacht wird.

Letztlich erfolgt eine Überwachung der Wasserzufuhr zur Absorptionskolonne. Beide Wasserströme (Kühlwasser für den Kolonnenmantel und Wasser für die Reaktivabsorption) verfügen über ein Sicherheitsmagnetventil direkt am Wasseranschluss. Zusätzlich ist im Bodenbereich der Kolonne ein Wassersensor verbaut. Im Falle einer Leckage schließen automatisch beide Sicherheitsmagnetventile, sodass kein Wasser nachströmen kann. Über einen digitalen Ausgang des Wassersensors wird dem PLS der Ausfall gemeldet, der die Anlage in den Sicherheitszustand bringt (Abschaltung der Reaktion und Spülung mit Stickstoff). Dieser Schritt ist notwendig, um eine unkontrollierte Emission von Stickoxiden in die Abluft zu vermeiden.

Darüber hinaus überwacht das PLS ständig alle gemessenen Drücke und Temperaturen und fährt die Anlage automatisch in den Sicherheitszustand, wenn Grenzwerte für die jeweiligen Parameter über- oder unterschritten werden.

4.5. Katalysatoren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Katalysatorsysteme verwendet. Zum einen wurden kommerzielle Netzkatalysatoren untersucht, die in dieser Form auch im großtechnischen Prozess Anwendung finden. Hierbei kamen unterschiedliche Web- und Stricktypen sowie Legierungen und Drahtdurchmesser zum Einsatz. Zum anderen wurden Edelmetallvollkatalysatoren eingesetzt. Diese dienen als Modellsysteme für die Untersuchung einfacher Katalysatorgeometrien mittels CFD-Simulation. Alle verwendeten Katalysatoren wurden von der Fa. *Umicore* bereitgestellt. Im Folgenden werden die Katalysatoren im Detail vorgestellt.

4.5.1. Netzkatalysatoren

Sowohl im 10 mm als auch im 30 mm Reaktor wurden vorrangig Netzkatalysatoren untersucht. Auf Grund der einfacheren Geometrie (s. Kapitel 5.) werden in erster Linie Webnetze eingesetzt. Zum Vergleich wurden Versuche mit gängigen industriellen Stricknetzen durchgeführt. In Tabelle 4.5 sind alle verwendeten Netze mit ihren Spezifikationen aufgeführt. Webnetzkatalysatoren werden nach den Maschen pro Quadratzentimeter charakterisiert. Stricknetze können verschiedene Strickmuster und Flächengewichte (g m^{-2}) aufweisen. Außerdem können sich sowohl Strick- als auch Webnetze in ihren Legierungen und Drahtdurchmessern unterscheiden.

Tabelle 4.5: In dieser Arbeit verwendete Netzkatalysatoren der Fa. *Umicore*.

Bezeichnung	Typ	Legierung / (g g ⁻¹)	Flächengewicht β / g m ⁻²	Drahtdicke / μm	Maschenzahl / cm ⁻²
Web-90/10-60	Web	Pt: 90 % Rh: 10 %	-	60	1024
Web-90/10-76	Web	Pt: 90 % Rh: 10 %	-	76	1024
Web-90/10-85	Web	Pt: 90 % Rh: 10 %	-	85	1024
TypA-90/10-76	Strick: TypA	Pt: 90 % Rh: 10 %	600	76	-
TypA-95/5-76	Strick: TypA	Pt: 95 % Rh: 5 %	600	76	-

Abbildung 4.18 zeigt oben Bilder von je einem gestrickten (rechts) und einem gewebten (links) Netz zum Vergleich. Im unteren Bereich sind die zugehörigen REM-Aufnahmen der beiden Netztypen dargestellt.

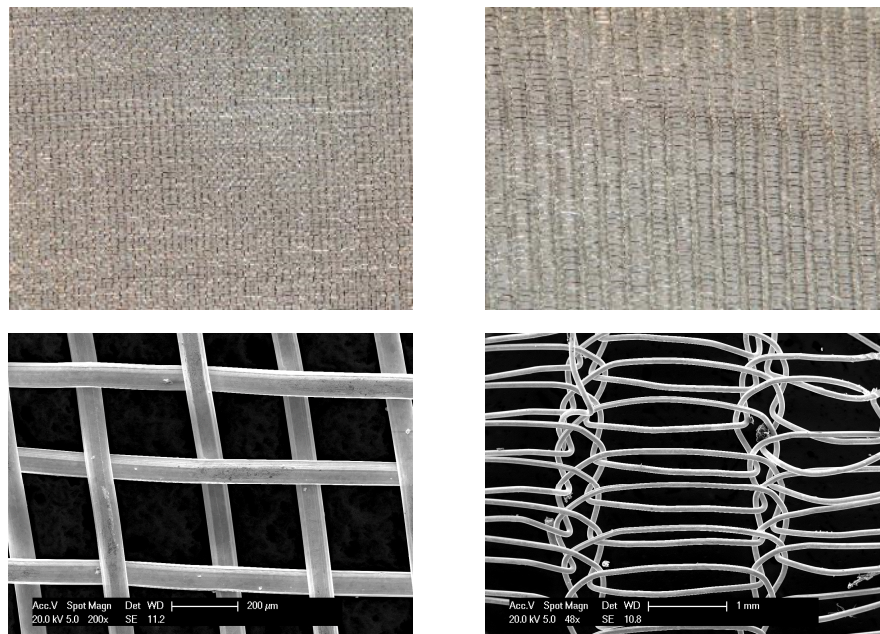


Abbildung 4.18: Bilder (Oben: Makroskopisch Unten: REM-Aufnahme) eines gewebten (links) und eines gestrickten (rechts) Katalysatornetzes.

Beide Netze (für einen Drahtdurchmesser von $76 \mu\text{m}$) haben vergleichbare Flächengewichte β und somit auch vergleichbare Katalysatoroberflächen von $1,54 \text{ cm}^2$ je Quadratzentimeter Netz. Die Berechnung ist im Anhang dargestellt. Netzpakete mit gleicher Anzahl an Netzen haben somit auch gleiche Katalysatoroberflächen.

Optisch auffällig ist die größere Netzdicke der Stricknetze im Vergleich zu den Webnetzen. Bei den Webnetzen kann von doppeltem Drahtdurchmesser als Netzdicke d_{Netz} ausgegangen werden. Das entspricht für $76 \mu\text{m}$ Drahtdurchmesser einer Netzdicke von $152 \mu\text{m}$. Für das Stricknetz Typ A ($76 \mu\text{m}$ Drahtdurchmesser) wird vom Hersteller eine Netzdicke von ca. 250 bis $500 \mu\text{m}$ angegeben. Die Spannweite ist produktionsbedingt [Bor2017]. Mit diesen Daten kann die Porosität ε der Netze nach Gleichung 4.06 berechnet werden. Diese beschreibt das Verhältnis von freiem Volumen V_f zum

umschlossenen Gesamtvolumen V_g des Netzes. Das freie Volumen V_f ergibt sich aus der Differenz des umschlossenen Gesamtvolumen V_g und des Drahtvolumens V_D in der betrachteten Oberfläche.

$$\varepsilon = \frac{V_f}{V_g} = \frac{V_g - V_D}{V_g} = 1 - \left(\frac{V_D}{V_g} \right) \quad (\text{Gl. 4.06})$$

V_g und V_D sind nach Gleichungen 4.07 und 4.08 mit der Fläche des Netzpaketes A_{paket} , der Netzhöhe d_{Netz} , dem Flächengewicht β und der Dichte ρ der Legierung gegeben:

$$V_g = A_{\text{paket}} \cdot d_{\text{Netz}} \quad (\text{Gl. 4.07})$$

$$V_D = A_{\text{paket}} \cdot \frac{\beta}{\rho} \quad (\text{Gl. 4.08})$$

Damit folgt Gleichung 4.09 für die Porosität ε :

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{A_{\text{paket}} \cdot \frac{\beta}{\rho}}{A_{\text{paket}} \cdot d_{\text{Netz}}} \right) = 1 - \left(\frac{\beta}{\rho \cdot d_{\text{Netz}}} \right) \quad (\text{Gl. 4.09})$$

Mit einem Flächengewicht von 600 g m^{-2} und einer Dichte von 20543 kg m^{-3} (Berechnung der Legierungsdichte s. Anhang) folgt eine Porosität von 80,8 % für das Web- und 88,3 bis 94,2 % für das Stricknetz vom Typ A.

Alle Netze werden ohne Vorbehandlung eingesetzt. Der Zuschnitt erfolgt mittels 10 mm bzw. 30 mm Locheisen. Der Rand der Netze wird ebenfalls nicht weiter behandelt, sondern lediglich in der Klemmung der jeweiligen Katalysatorhülse fixiert. Im Falle des 30 mm Reaktors kommt als unterste Netzlage ein Edelstahlstütznetz Typ *Megapyr* der Fa. *Umicore* zum Einsatz. Hierdurch wird das Durchhängen der Netze durch den größeren Durchmesser, die Gravitation und den Volumenstrom reduziert. Außerdem ist dadurch die Gefahr eines Katalysatoraustrags durch Losreißen aus der Fixierung minimiert.

4.5.2. Vollkatalysatoren

Für erste Tests mit Modellkatalysatoren werden Edelmetallvollkatalysatoren mit Bohrungen als Reaktionsräume eingesetzt. Diese sind auf den 30 mm Reaktor angepasst und werden dort statt der Katalysatorhülse eingesetzt. Da diese nur eine Länge von 30 mm im Gegensatz zur 60 mm Katalysatorhülse aufweisen, werden zwei je 15 mm lange Distanzringe (AD: 33,8 mm, ID: 30,0 mm) aus 1.4841 Edelstahl angefertigt, um die Vollkatalysatoren in der Aufnahme des unteren Reaktorteils zu fixieren.

Insgesamt wurden drei Katalysatoren aus einer Pt/Rh-Legierung (90 % Pt, 10 % Rh (g g^{-1})) durch die Fa. *Umicore* mit unterschiedlichen Bohrungsdurchmessern und Anzahl an Bohrungen hergestellt. Die Anzahl der Bohrungen richtet sich nach der Katalysatoroberfläche. Die Summe aller zylindrischen Oberflächen der Bohrungen sowie der nicht durchbohrten Stirn- und Rückseite haben eine vergleichbare, reaktive Fläche. Die Gleichungen 4.10 und 4.11 zeigen die Berechnung der Katalysatoroberfläche in einer Bohrung (A_{Bohrung}) und der Stirn- bzw. Rückseite (A_{Front}). $N_{\text{Bohrungen}}$ steht hierbei für die Anzahl der Bohrungen in einem Katalysatorblock, d_{Bohrung} für den Durchmesser einer Bohrung, l für die Länge und d_{Kat} für den Durchmesser des Katalysators. l und d_{Kat} haben für alle drei Katalysatoren jeweils den Wert 30 mm.

$$A_{Bohrung} = \pi \cdot d_{Bohrung} \cdot l \quad (\text{Gl. 4.10})$$

$$A_{Front} = \pi \cdot \left(\frac{d_{Kat}}{2}\right)^2 - N_{Bohrungen} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d_{Bohrung}}{2}\right)^2 \quad (\text{Gl. 4.11})$$

Tabelle 4.6 zeigt die Daten der drei Vollkatalysatoren und der berechneten Katalysatoroberflächen. Dabei ergibt sich die Gesamtkatalysatoroberfläche $A_{Kat,Gesamt}$ nach Gleichung 4.12 aus den zuvor berechneten $A_{Bohrung}$, A_{Front} und der Anzahl an Bohrungen $N_{Bohrungen}$.

$$A_{Kat,Gesamt} = N_{Bohrungen} \cdot A_{Bohrung} + 2 \cdot A_{Front} \quad (\text{Gl. 4.12})$$

Die Abbildungen 4.19 und 4.20 zeigen die Skizzen der Modellkatalysatoren sowie deren Bilder.

Tabelle 4.6: Daten der verwendeten Modellkatalysatoren.

Bezeichnung	$d_{Bohrung}$ / mm	$N_{Bohrungen}$	$A_{Bohrung}$ / mm ²	A_{Front} / mm ²	$A_{Kat,Gesamt}$ / mm ²
7 x 8 mm	8	7	754,0	355,0	5987,9
9 x 6 mm	6	9	565,5	452,4	5994,2
25 x 2 mm	2	25	188,5	628,3	5969,0

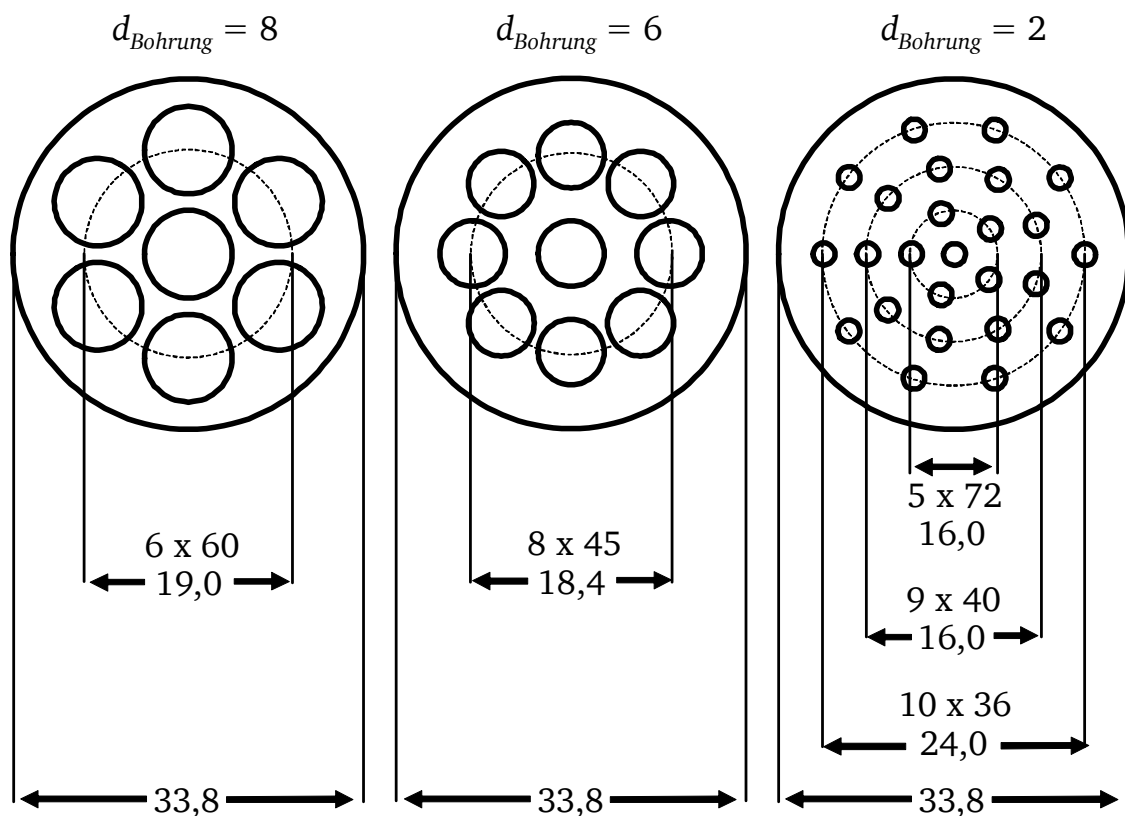


Abbildung 4.19: Skizzen der drei Edelmetallvollkatalysatoren als Modellkatalysatoren. Alle Maße in mm

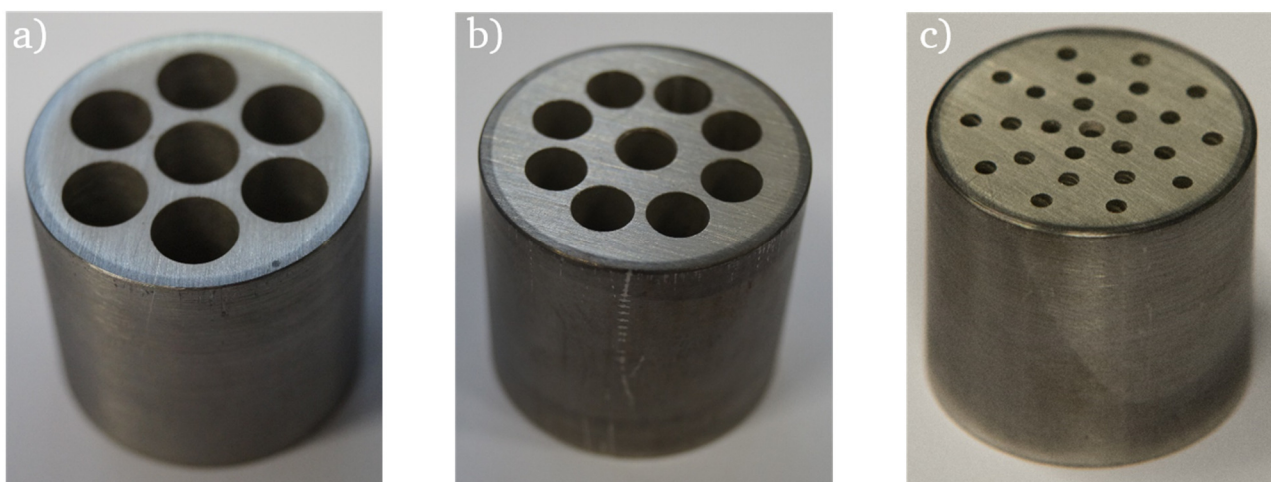


Abbildung 4.20: Bilder der drei Edelmetallvollkatalysatoren (a) 7 x 8 mm b) 9 x 6 mm c) 25 x 2 mm) als Modellkatalysatoren.

Auch diese Katalysatoren wurden ohne jegliche Vorbehandlung eingesetzt. Erste Messungen mit diesen Systemen erfolgten in Ausbaustufe 3 (s. Kapitel 4.6.3.), die bereits Bestandteil von [Heb2016] sind. Diverse Probleme mit den Teilumsatzbedingungen führten jedoch dazu, dass die Ergebnisse nur teilweise belastbar sind (s. [Heb2016]). Für diese Arbeit wurden die Katalysatoren nach weiteren Modifikationen der Anlage in Ausbaustufe 4 (s. Kapitel 4.6.4.) erneut eingesetzt und mit Ergebnissen aus der CFD-Simulation verglichen.

4.6. Ausbaustufen der Versuchsanlage

Die Versuchsanlage wurde in mehreren Schritten optimiert. In diesem Kapitel werden die vier Ausbaustufen der Anlage vorgestellt. Außerdem erfolgt die Zuordnung der später diskutierten Versuche zu den einzelnen Ausbaustufen. Die Nomenklatur der Versuche folgt dem Schema AX-Y (z. B. A1-2). Dabei steht das „A“ für Ausbaustufe gefolgt von der Nummer der Ausbaustufe (1 bis 4) und, getrennt durch den Bindestrich, die fortlaufende Versuchsnummer.

Eine zusammenhängende Tabelle aller Versuche (Tabelle 9.3) ist dem Anhang zu entnehmen. Die Fließbilder der einzelnen Ausbaustufen sind ebenfalls im Anhang in einer vergrößerten Version zu finden.

4.6.1. Ausbaustufe 1: 10 mm Reaktor mit FTIR-Analytik

Ausbaustufe 1 knüpft direkt an die Planung und Umsetzung nach [Hey2013] an. Hierbei wurde der 10 mm Reaktor, wie in 4.2.2. beschrieben, verwendet. Die Analytik wurde mit FTIR durchgeführt. Das Fließbild dieser Stufe ist in Abbildung 4.21 gezeigt. Zu erkennen ist, dass die Probennahme in einem Bypass-System realisiert ist. Dieser Bypass kann über ein Magnetventil (V180) geschlossen werden, um Schäden am FTIR in unsicheren Betriebszuständen zu vermeiden.

Die in dieser Ausbaustufe durchgeführten Versuche dienen der Validierung der FTIR-Analytik sowie dem Verständnis über den Wärmeverlust in einem miniaturisierten Reaktor. Zur Bestimmung des Einflusses des Wärmeverlusts wurden die *Feed*-Temperatur (T_{IRC10} bis 30) und die Katalysatorheizmanteltemperatur (T_{IRC60}) variiert. Die Soll-*Feed*-Temperatur (T_{Feed}) bezieht sich auf T_{IRC30} . T_{IRC10} und T_{IRC20} heizen jeweils auf ein Drittel bzw. zwei Drittel der Zieltemperatur. Die Katalysatorheizmanteltemperatur (T_{Mantel}) bezieht sich auf die Temperatur, die während des Versuchs

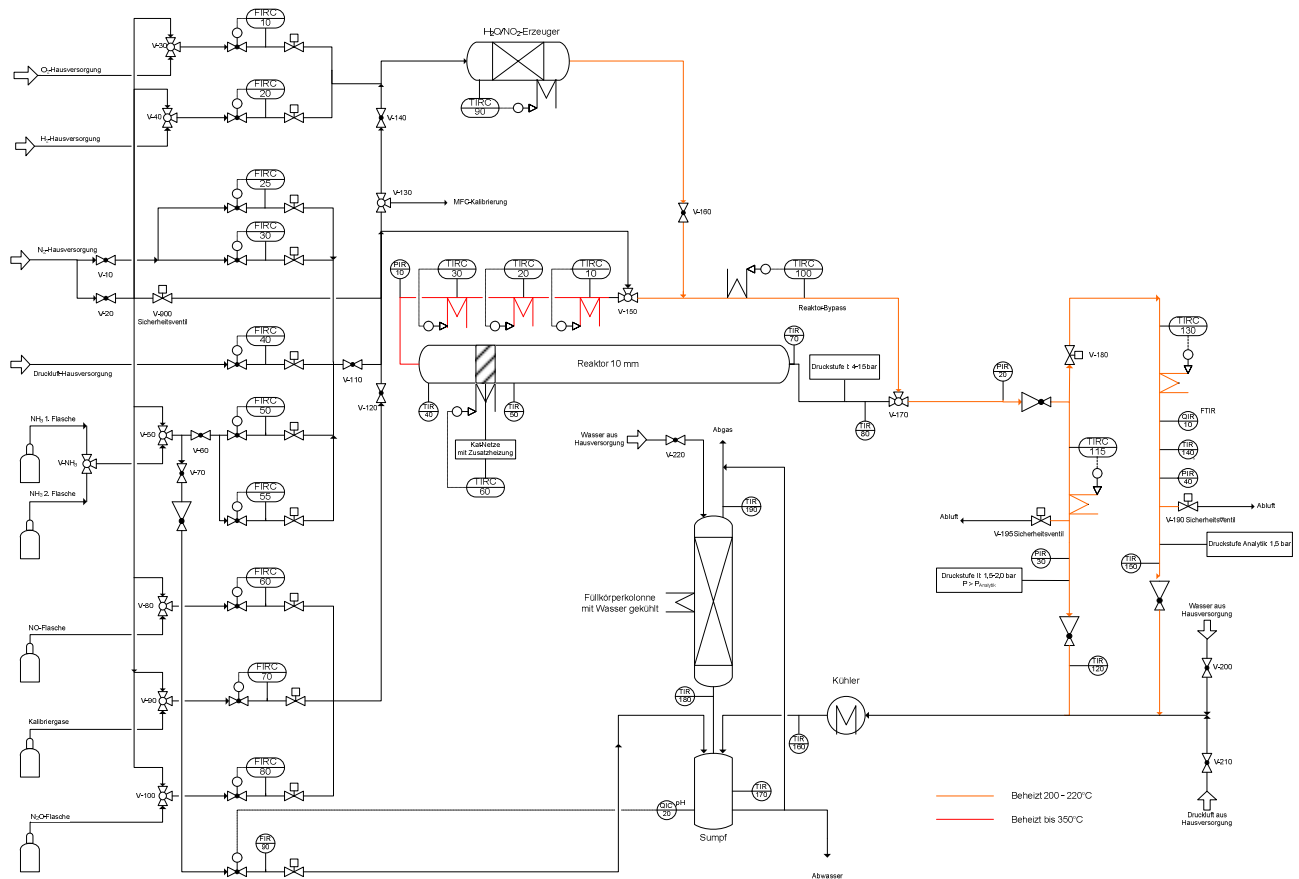


Abbildung 4.21: Fließbild der Ausbaustufe 1 der Versuchsanlage zur Ammoniakoxidation. Modifiziert nach [Hey2013].

Tabelle 4.7: Versuche und zugehörige Versuchsparameter in Ausbaustufe 1.

Versuch	Katalysator (Zustand)	Netz- lagen	φ_{ein,NH_3} / % (L L ⁻¹)	T_{Feed} / °C	T_{Mantel} / °C	p / atm	$\dot{V}_{ein,gesamt}$ / L h ⁻¹ (20 °C, 1 atm)
A1-1	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	250	400	4	4545
A1-2	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	250	500	4	4545
A1-3	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	250	600	4	4545
A1-4	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	250	700	4	4545
A1-5	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	150	700	4	4545
A1-6	Web-90/10-76 (aus A1-5)	8	10,53	200	700	4	4545
A1-7	Web-90/10-76 (aus A1-6)	8	10,53	300	700	4	4545

Versuch	Katalysator (Zustand)	Netz- lagen	$\varphi_{\text{ein}, \text{NH}_3}$ / % (L L ⁻¹)	T_{Feed} / °C	T_{Mantel} / °C	p / atm	$\dot{V}_{\text{ein,gesamt}}$ / L h ⁻¹ (20 °C, 1 atm)
A1-8	Web-90/10-76 (aus A1-7)	8	10,53	350	700	4	4545

4.6.2. Ausbaustufe 2: 30 mm Reaktor mit FTIR-Analytik

In Ausbaustufe 2 wurde erstmals der 30 mm Reaktor verwendet, der in 4.2.2. vorgestellt wurde. An der Analytik und der Probennahme wurden zur ersten Ausbaustufe keine Veränderungen vorgenommen. Das Fließbild der zweiten Ausbaustufe ist in Abbildung 4.22 dargestellt.

In dieser Ausbaustufe liegt der Fokus auf dem Vergleich mit dem 10 mm Reaktor aus Ausbaustufe 1 und der Variation von Netzgeometrien und Legierungen. Die durchgeführten Versuche sind in Tabelle 4.8 aufgeführt. Außerdem wurde der Einfluss eines Stütznetzes aus Edelstahl in der zweiten Netzebene bei einem Stricknetz-Paket untersucht. Zusätzlich wurden in dieser Stufe erste Versuche zu Modellkatalysatoren durchgeführt, die allerdings nicht Bestandteil dieser Arbeit, sondern von [Heb2016] sind.

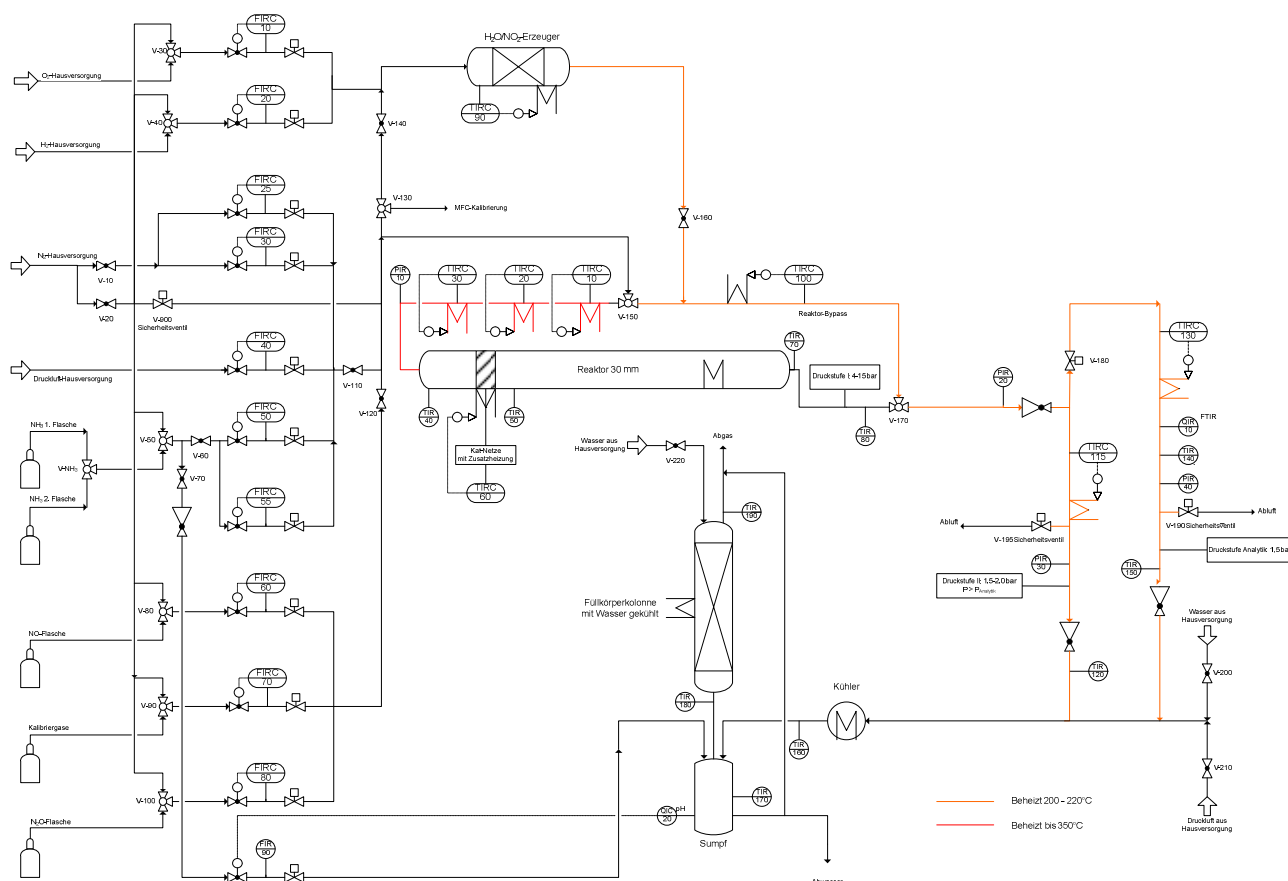


Abbildung 4.22: Fließbild der Ausbaustufe 2 der Versuchsanlage zur Ammoniakoxidation.

Tabelle 4.8: Versuche und zugehörige Versuchsparmeter in Ausbaustufe 2.

Versuch	Katalysator (Zustand)	Netzlagen	$\varphi_{\text{ein}, \text{NH}_3}$ / % (L L ⁻¹)	T_{Feed} / °C	T_{Mantel} / °C	p / atm	$\dot{V}_{\text{ein,gesamt}}$ / L h ⁻¹ (20 °C, 1 atm)
A2-1	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	700	4	4545
A2-2	TypA-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	700	4	4545
A2-3	TypA-95/5-76 (neu)	8	10,53	180	700	4	4545

4.6.3. Ausbaustufe 3: 30 mm Reaktor mit MS-Analytik

In der Ausbaustufe 3 wurde die FTIR-Analytik durch das QMS ersetzt. Es kam weiterhin die Probennahme über ein Bypasssystem zum Einsatz. Für die Kalibrierung des QMS wurde ein Bypass geschaffen, sodass die Kalibriergase direkt in das QMS geleitet werden können. Zudem wurde in dieser Ausbaustufe der Wasssererzeuger durch den Wasserverdampfer (s. Kapitel 4.2.3.) ersetzt. Als Reaktor diente der 30 mm Reaktor. Ein Fließbild der Ausbaustufe 3 ist in Abbildung 4.23 dargestellt.

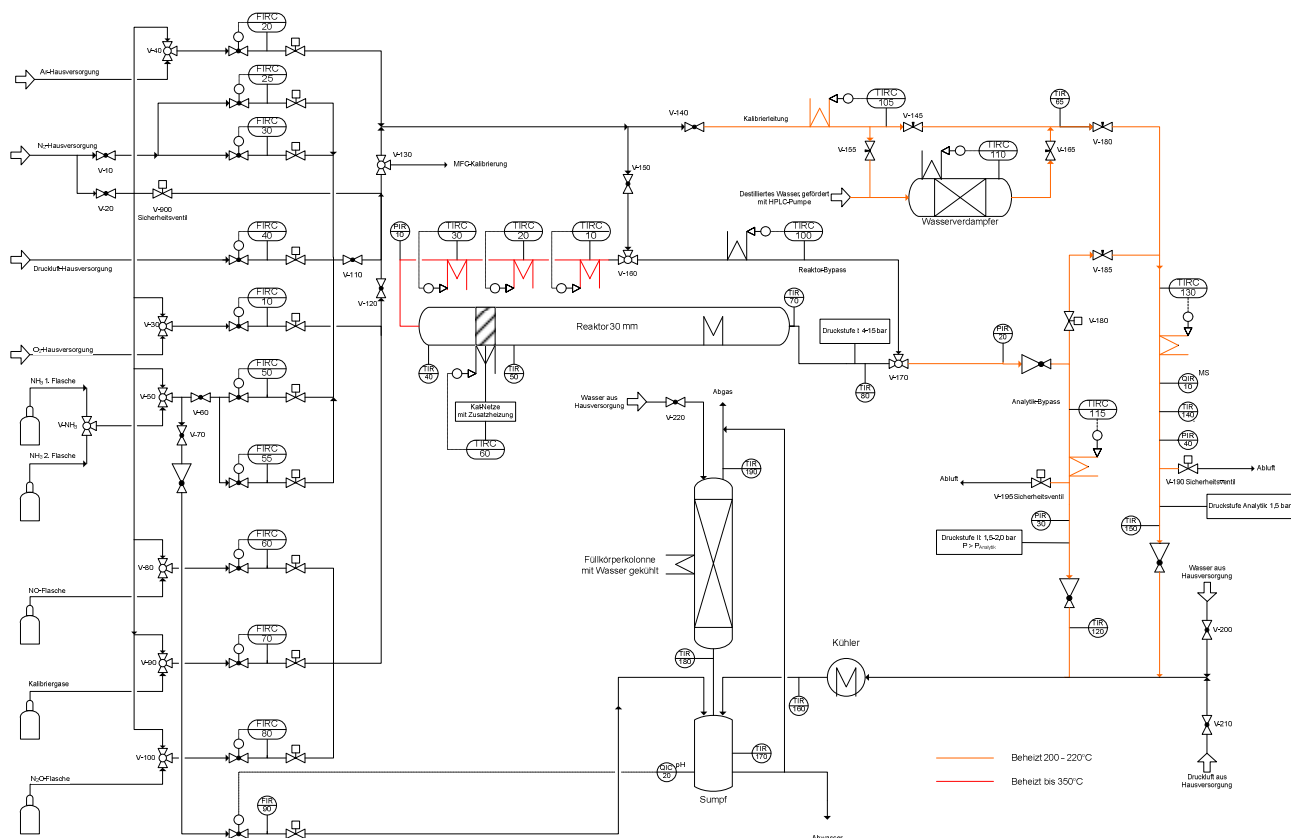


Abbildung 4.23: Fließbild der Ausbaustufe 3 der Versuchsanlage zur Ammoniakoxidation.

In dieser Ausbaustufe werden Versuche zur Reproduzierbarkeit der QMS-Ergebnisse und zum Einfluss der Katalysatorhistorie bezüglich mehrfachem Einsatz in der Versuchsanlage durchgeführt. Z. T. wurden die Messungen und der Einfluss der Katalysatorhistorie bereits in [Sch2017] diskutiert. Tabelle 4.9 zeigt die Versuche, die in dieser Ausbaustufe durchgeführt wurden. Bei Versuch A3-4 handelt es sich um einen Langzeitversuch. Dieser wurde über 15 h anstatt der üblichen 5 h Reaktionszeit durchgeführt, um Einflüsse einer längeren Reaktionszeit untersuchen zu können.

Tabelle 4.9: Versuche und zugehörige Versuchsparameter in Ausbaustufe 3.

Versuch	Katalysator (Zustand)	Netz- lagen	$\varphi_{\text{ein},\text{NH}_3}$ / % (L L ⁻¹)	T_{Feed} / °C	T_{Mantel} / °C	p / atm	$\dot{V}_{\text{ein,gesamt}}$ / L h ⁻¹ (20 °C, 1 atm)
A3-1	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	600	4	4545
A3-2	Web-90/10-76 (aus A3-1)	8	10,53	180	600	4	4545
A3-3	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	600	4	4545
A3-4	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	600	4	4545
A3-5	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	600	4	4545

4.6.4. Ausbaustufe 4: 30 mm Reaktor mit MS-Analytik und Kapillarprobennahme

In der vierten Ausbaustufe wurde im Vergleich zur vorhergehenden Stufe die Probennahme geändert. Hierfür wurde eine Kapillarprobennahme im Reaktor entwickelt und deren Einfluss auf das Strömungsverhalten im Reaktor untersucht. Diese Untersuchung ist [Sch2017] zu entnehmen. Die verwendete Kapillare besteht aus Quarzglas mit einem ID von 1 mm und einem AD von 6 mm. Fixiert wird die Kapillare im Reaktor über eine Graphitdichtung. Die Kapillare wird durch den Kühler des Reaktors hindurch bis 2 cm vor die Katalysatornetze geführt. Dort wird die Probe entnommen und über einen separaten Vordruckregler an das QMS weitergeleitet. Abbildung 4.24 zeigt das Fließbild, das sich aus diesen Veränderungen ergeben hat.

Mit dieser Konfiguration wurden Versuche zu unterschiedlichen Thematiken durchgeführt:

- Variation des Reaktionsdruckes
- Variation der Strömungsgeschwindigkeit
- Variation des Ammoniakanteils im Feed
- Variation der Vorheiztemperatur
- Variation der Katalysatorheizmanteltemperatur
- Variation der Netzanzahl
- Variation des Drahtdurchmessers
- Untersuchung des Einflusses des An- und Abfahrens auf die Katalysatorhistorie
- Orientierungsversuche zu Pt-Vollkatalysatoren als Modellkatalysatoren

Daraus ergeben sich die Versuche in Tabelle 4.10. Die Ergebnisse werden im Kapitel 6.4. dargestellt und diskutiert.

Die Versuche A4-1 und A4-16 bzw. A4-17 und A4-18 bilden jeweils zusammen ein Paar, wobei beim zweiten Versuch die Netze des Vorversuchs wiederverwendet werden. Der Unterschied zwischen den Paaren liegt im An- und Abfahren der Reaktion. Bei A4-1 und 16 wird die Reaktion normal in Luft an- und abgefahren. Bei A4-17 und 18 wird die Luft durch Stickstoff ersetzt, sodass bei den An- und Abfahrvorgängen kein Sauerstoff zugegen ist.

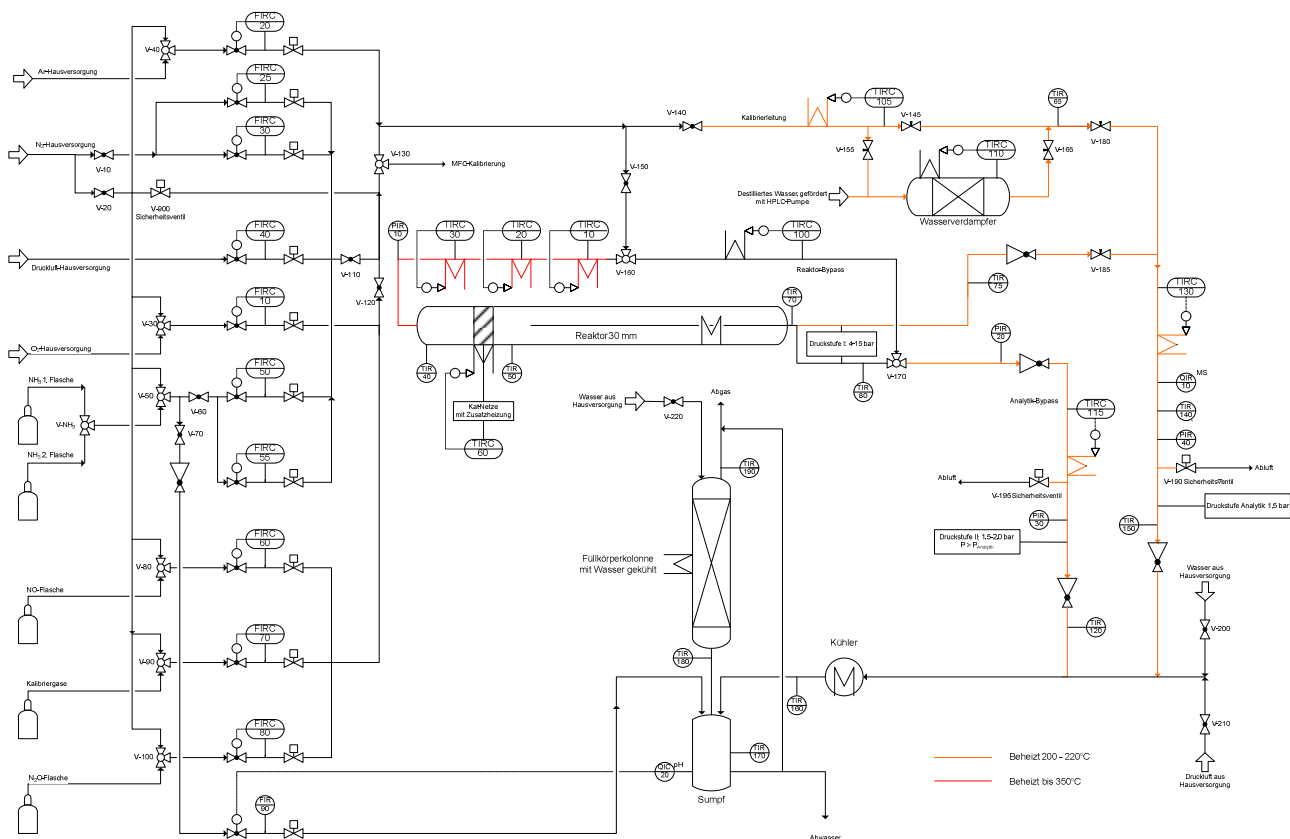


Abbildung 4.24: Fließbild der Ausbaustufe 4 der Versuchsanlage zur Ammoniakoxidation nach [Sch2017].

Tabelle 4.10: Versuche und zugehörige Versuchsp Parameter in Ausbaustufe 4.

Versuch	Katalysator (Zustand)	Net- lagen	$\varphi_{\text{ein},\text{NH}_3}$ / % (L L ⁻¹)	T_{Feed} / °C	T_{Mantel} / °C	p / atm	$\dot{V}_{\text{ein,gesamt}}$ / L h ⁻¹ (20 °C, 1 atm)
A4-1	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	600	4	4545
A4-2	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	600	2	4545
A4-3	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	600	3	4545
A4-4	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	600	4	3294
A4-5	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	600	4	1976
A4-6	Web-90/10-76 (neu)	8	8,50	180	600	4	4545
A4-7	Web-90/10-76 (neu)	8	9,50	180	600	4	4545
A4-8	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	100	600	4	4545

Versuch	Katalysator (Zustand)	Netz- lagen	$\varphi_{\text{ein},\text{NH}_3}$ / % (L L ⁻¹)	T_{Feed} / °C	T_{Mantel} / °C	p / atm	$\dot{V}_{\text{ein,gesamt}}$ / L h ⁻¹ (20 °C, 1 atm)
A4-9	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	260	600	4	4545
A4-10	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	500	4	4545
A4-11	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	700	4	4545
A4-12	Web-90/10-76 (neu)	1	10,53	180	600	4	4545
A4-13	Web-90/10-76 (neu)	4	10,53	180	600	4	4545
A4-14	Web-90/10-60 (neu)	8	10,53	180	600	4	4545
A4-15	Web-90/10-85 (neu)	8	10,53	180	600	4	4545
A4-16	Web-90/10-76 (aus A4-1)	8	10,53	180	600	4	4545
A4-17	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	600	4	4545
A4-18	Web-90/10-76 (aus A4-17)	8	10,53	180	600	4	4545
A4-19	7 x 8 mm	-	10,53	180	600	4	4545
A4-20	9 x 6 mm	-	10,53	180	600	4	4545
A4-21	25 x 2 mm	-	10,53	180	600	4	4545

4.7. Durchführung der Messungen an der Versuchsanlage

Unabhängig von der Ausbaustufe der Anlage (s. vorhergehendes Kapitel) kann ein allgemeiner Ablauf für einen Versuch gegeben werden. Dieser umfasst vier Phasen:

1. Anfahren der Anlage
2. Zündung der Reaktion
3. Reaktion
4. Abfahren und Spülen der Anlage

Alle Phasen sind in einem automatisierten Skript im PLS der Anlage hinterlegt und laufen aufeinanderfolgend ab.

Das Anfahren der Anlage erfolgt durch eine Aufheizphase mit einem geringen Volumenstrom von 200 L h⁻¹ Luft bei Reaktionsdruck. Es werden die Eduktvorheizung auf 320 °C und die Katalysatorvorheizung (TIRC60) auf 450 °C geregelt. Die Vorheizung des Katalysators erfolgt stufenweise von Raumtemperatur zunächst auf 250 °C, 350 °C und schließlich auf 450 °C. Diese Verfahrensweise hat sich als materialschonend gegenüber den im Heizmantel verbauten Heizpatronen herausgestellt. Sobald 450 °C erreicht sind, beginnt eine zehnminütige Stabilisierungsphase bei

konstanten Temperaturen, um ein homogenes Temperaturprofil im Reaktor und den Netzen zu gewährleisten. Parallel zu der Vorheizung des Feeds und des Katalysators werden alle Leitungen nach dem Reaktor auf eine Temperatur von mind. 200 °C geregelt.

Die Aufheizphase dauert inklusive Stabilisierungsphase ca. 30 min. Im Anschluss ist die Anlage bereit für die Zündung der Reaktion. Hierfür muss TIR50 eine Temperatur größer 200 °C aufweisen. Es haben sich zwei unterschiedliche Verfahrensweisen für die Zündung in Abhängigkeit vom Reaktor etabliert. Im Falle des 10 mm Reaktors erfolgt die Zündung durch schlagartige Zugabe des eingestellten Volumenanteils an Ammoniak und der Erhöhung des Gesamtvolumenstroms auf den Zielgesamtvolumenstrom. Dieses Vorgehen ist für den 30 mm Reaktor nicht möglich, da die mechanische Belastung des Katalysators durch den größeren Durchmesser zu groß ist und die Netze Schaden nehmen können. Aus diesem Grund erfolgt die Zündung im 30 mm Reaktor durch eine stufenweise Erhöhung des Volumenstroms. Es wird bei 200 L h⁻¹ (bei Reaktionsdruck) der eingestellte Volumenanteil an NH₃ zugegeben. Anschließend wird der Volumenstrom alle 30 s um 100 L h⁻¹ bei Reaktionsdruck erhöht bis der Zielvolumenstrom erreicht ist.

Erst nach erfolgter Zündung beginnt die vorgegebene Reaktionszeit für einen Versuch zu laufen. Ein Standard-Versuch hat eine Dauer von 5 h. Daneben gibt es Langzeitversuche, die in ihrer Dauer variieren können (s. Versuchsübersichten im Kapitel 4.6. und im Anhang). Manuell erfolgt in dieser Zeit lediglich die Regelung des Reaktionsdrucks auf PIR10 durch den Reaktions-Vordruckregler bzw. des Druckes im Analytikbypass/FTIR-Messzelle.

Tabelle 4.11: Standardversuchsparameter der Versuchsanlage. Messstellen beziehen sich auf Fließbild in Abb. 4.25.

Parameter	Einheit	Wert	Messstelle
p_{Reaktion}	atm	4	PIR10
$\dot{V}_{\text{ein,gesamt}}$	L h ⁻¹ (20 °C, 1 atm)	4545,37	FIRC40 + FIRC50
	L h ⁻¹ (20 °C, 4 atm)	1140,00	
$\varphi_{\text{ein,NH}_3}$	% (L L ⁻¹)	10,53	-
$\dot{V}_{\text{ein,Luft}}$	L h ⁻¹ (20 °C, 1 atm)	4066,75	FIRC40
	L h ⁻¹ (20 °C, 4 atm)	1020,00	
$\dot{V}_{\text{ein,NH}_3}$	L h ⁻¹ (20 °C, 1 atm)	478,62	FIRC50
	L h ⁻¹ (20 °C, 4 atm)	120,00	
$T_{\text{Zündung Feed}}$	°C	320	TIRC30
$T_{\text{Reaktion Feed}}$	°C	180	TIRC30
$T_{\text{Zündung Mantel}}$	°C	450	TIRC60
$T_{\text{Reaktion Mantel}}$	°C	600	TIRC60
$T_{\text{Leitungen}}$	°C	200	TIRC115 + TIRC130
t_{Reaktion}	min	300	-

Zum Abfahren der Anlage wird nach abgelaufener Reaktionszeit der Ammoniakstrom abgestellt und die Anlage zunächst für 15 min unter Druck und weiterhin eingeschalteter Begleitheizungen gespült. Der Ammoniak-MFC wird in dieser Zeit mit Stickstoff über die Spülleitung gespült. Es folgt eine weitere 15-minütige Phase bei Atmosphärendruck und eingeschalteten Heizungen. Abschließend kühlt die Anlage unter Luftstrom und ausgeschalteten Heizungen ab, bis TIR40 eine Temperatur kleiner

100 °C erreicht hat. Nach Abfahren der Anlage wird diese kontinuierlich mit 150 L h⁻¹ Stickstoff inertisiert.

Tabelle 4.11 zeigt beispielhafte Parameter eines Standardversuchs. Die Bezeichnungen der Heizelemente beziehen sich auf das Fließbild in Abbildung 4.25.

4.8. Berechnungsgrundlagen

Die Berechnungen von Umsätzen und Selektivitäten basieren auf messtechnisch erhaltenen Daten (FTIR und QMS). Die FTIR-Spektroskopie liefert Volumenanteile einzelner Komponenten i (φ_i in % (L L⁻¹)). Allerdings können mit dieser Technik nicht alle Komponenten des Systems bestimmt werden (N₂ und O₂), weshalb eine Bilanzierung erfolgt. Das QMS liefert Ionenströme (I_k in A) auf den detektierten Massen zu Ladungsverhältnissen k (m/z -Verhältnisse). Aus diesen werden durch eine Rechenroutine die Volumenanteile der Komponenten i berechnet. Die Berechnungen der Volumenanteile φ_i für die beiden Analysemethoden sind in den folgenden beiden Unterkapiteln beschrieben.

Da alle Versuche und Messungen im Bereich unter 10 bar durchgeführt werden, kann ideales Gasverhalten angenommen werden. Unter dieser Annahme können aus den gemessenen bzw. berechneten Volumenanteilen φ_i die Stoffmengenströme \dot{n}_i nach Gleichung 4.13 berechnet werden.

$$\dot{n}_i = \varphi_i \cdot \dot{n}_{\text{Gesamt}} \quad \text{mit } x_i = \varphi_i \text{ für ideale Gase} \quad (\text{Gl. 4.13})$$

Der benötigte Gesamtstoffmengenstrom \dot{n}_{Gesamt} wird aus dem Stoffmengenstrom am Eingang $\dot{n}_{\text{Gesamt}}^0$ und einem Volumen-/Stoffmengenkorrekturfaktor F berechnet. F ist nötig, da es sich bei der Reaktion um eine nicht volumen- bzw. stoffmengenkonstante Reaktion handelt. Der Stoffmengenstrom am Ausgang ergibt sich somit nach Gleichung 4.14.

$$F = \frac{\dot{n}_{\text{aus,Gesamt}}}{\dot{n}_{\text{ein,Gesamt}}} \quad \text{damit folgt} \quad \dot{n}_{\text{Gesamt}} = F \cdot \dot{n}_{\text{ein,Gesamt}} \quad (\text{Gl. 4.14})$$

Die Berechnung des Stoffmengenkorrekturfaktors F hängt von der Analysemethode ab und wird daher in den folgenden Unterkapiteln beschrieben.

Aus den \dot{n}_i resultieren die Umsätze X für Ammoniak und Sauerstoff (Gl. 4.15 und 4.16) sowie die Selektivitäten S für NO, NO₂, N₂O und N₂ (Gl. 4.18 bis 4.21). Die Selektivitäten werden dabei auf die Summe aller stickstoffhaltigen Produkte $\dot{n}_{\text{aus,N}}$ nach Gleichung 4.17 bezogen.

$$X_{\text{NH}_3} = \frac{\dot{n}_{\text{ein,NH}_3} - \dot{n}_{\text{aus,NH}_3}}{\dot{n}_{\text{ein,NH}_3}} \quad (\text{Gl. 4.15})$$

$$X_{\text{O}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{ein,O}_2} - \dot{n}_{\text{aus,O}_2}}{\dot{n}_{\text{ein,O}_2}} \quad (\text{Gl. 4.16})$$

$$\begin{aligned} \dot{n}_{\text{aus,N}} = & \dot{n}_{\text{aus,NO}} - \dot{n}_{\text{ein,NO}} + \dot{n}_{\text{aus,NO}_2} - \dot{n}_{\text{ein,NO}_2} + 2 \cdot (\dot{n}_{\text{aus,N}_2\text{O}} - \dot{n}_{\text{ein,N}_2\text{O}}) + 2 \\ & \cdot (\dot{n}_{\text{aus,N}_2} - \dot{n}_{\text{ein,N}_2}) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 4.17})$$

$$S_{\text{NO}} = \frac{\dot{n}_{\text{aus,NO}} - \dot{n}_{\text{ein,NO}}}{\dot{n}_{\text{aus,N}}} \quad (\text{Gl. 4.18})$$

$$S_{NO_2} = \frac{\dot{n}_{aus, NO_2} - \dot{n}_{ein, NO_2}}{\dot{n}_{aus, N}} \quad (\text{Gl. 4.19})$$

$$S_{N_2O} = \frac{2 \cdot (\dot{n}_{aus, N_2O} - \dot{n}_{ein, N_2O})}{\dot{n}_{aus, N}} \quad (\text{Gl. 4.20})$$

$$S_{N_2} = \frac{2 \cdot (\dot{n}_{aus, N_2} - \dot{n}_{ein, N_2})}{\dot{n}_{aus, N}} \quad (\text{Gl. 4.21})$$

Elementbilanzen werden für Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff (EB_N , EB_O und EB_H) nach den Gleichungen 4.22 bis 4.24 aufgestellt. Bei den Stickstoffkomponenten werden N_2 , NO , NO_2 , N_2O und NH_3 berücksichtigt. Für die Sauerstoffbilanz werden O_2 , NO , NO_2 , N_2O und H_2O betrachtet. In die Wasserstoffbilanz gehen die Komponenten NH_3 und H_2O ein.

$$EB_N = \frac{2 \cdot \dot{n}_{aus, N_2} + \dot{n}_{aus, NO} + \dot{n}_{aus, NO_2} + 2 \cdot \dot{n}_{aus, N_2O} + \dot{n}_{aus, NH_3}}{2 \cdot \dot{n}_{ein, N_2} + \dot{n}_{ein, NO} + \dot{n}_{ein, NO_2} + 2 \cdot \dot{n}_{ein, N_2O} + \dot{n}_{ein, NH_3}} \quad (\text{Gl. 4.22})$$

$$EB_O = \frac{2 \cdot \dot{n}_{aus, O_2} + \dot{n}_{aus, NO} + 2 \cdot \dot{n}_{aus, NO_2} + \dot{n}_{aus, N_2O} + \dot{n}_{aus, H_2O}}{2 \cdot \dot{n}_{ein, O_2} + \dot{n}_{ein, NO} + 2 \cdot \dot{n}_{ein, NO_2} + \dot{n}_{ein, N_2O} + \dot{n}_{ein, H_2O}} \quad (\text{Gl. 4.23})$$

$$EB_H = \frac{3 \cdot \dot{n}_{aus, NH_3} + 2 \cdot \dot{n}_{aus, H_2O}}{3 \cdot \dot{n}_{ein, NH_3} + 2 \cdot \dot{n}_{ein, H_2O}} \quad (\text{Gl. 4.24})$$

Die Berechnung der Stoffmengenströme $\dot{n}_{ein, i}$ erfolgt aus den gemessenen Volumenströmen der MFCs bei Raumtemperatur und Reaktionsdruck. Die Luftzusammensetzung wird im Falle der FTIR-Messungen als konstant angenommen und entspricht den gängigen Werten für die Hauptkomponenten N_2 , O_2 und Wasser nach Tabelle 4.12. Der Wert für Wasser folgt aus einer FTIR-Messung zur Bestimmung des Wassergehalts der Druckluft. Auf eine Betrachtung weiterer Luftkomponenten wurde auf Grund der Irrelevanz für die FTIR-Messung verzichtet.

Tabelle 4.12: Zur Berechnung der Elementbilanzen bei FTIR-Messungen genutzte Zusammensetzung der Luft.

Komponente	Volumenanteil / % ($L L^{-1}$)
Stickstoff	78,0
Sauerstoff	21,0
Wasser	0,1

Im Falle der QMS-Messungen werden vor den Versuchen die Luftzusammensetzungen bestimmt und über einen Zeitraum von ca. 30 min gemittelt.

Die Stoffmengenströme am Ausgang werden aus den gemessenen bzw. z. T. berechneten (im Falle von N_2 und O_2 bei der FTIR) Volumenanteile bestimmt, die, unter der Annahme von idealen Gasen, den Stoffmengenanteilen entsprechen. Die Berechnung des Gesamtstoffmengenstroms am Ausgang $\dot{n}_{aus, Gesamt}$ erfolgt, wie zuvor beschrieben, über den F -Faktor nach Gleichung 4.10.

Die Berechnung von Strömungsgeschwindigkeiten u erfolgt nach Gleichung 4.25 aus dem Volumenstrom \dot{V} und der der Querschnittsfläche A des Rohres bzw. des Reaktors.

$$u = \frac{\dot{V}}{A} = \frac{\dot{V}}{\pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2} \quad (\text{Gl. 4.25})$$

4.8.1. Berechnungsgrundlagen FTIR

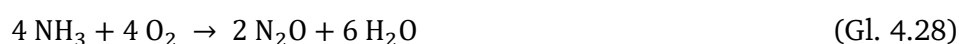
Die Kalibrierung sowie die Berechnung der Volumenanteile bei den FTIR-Messungen werden mit der mitgelieferten Software *TQ Analyst* durchgeführt. Es werden basislinienkorrigierte Bandenintegrale angewendet. Die Kalibrierkurven werden durch lineare bis hin zu polynomen Funktionen beschrieben. Außerdem ist es möglich einer Komponente mehrere verschiedene Bandenbereiche zuzuordnen und konzentrationsabhängig zwischen diesen zu wechseln. Die hier genutzten Bandenbereiche wurden bereits in vorhergehenden Arbeiten beschrieben [Gei2014, Fri2015, Heb2016]. Die stabilsten Ergebnisse werden mit der in Tabelle 4.13 gezeigten Banden- und zugehörigen Konzentrationsbereichen für die einzelnen Komponenten erreicht.

Hauptnachteil der FTIR-Spektroskopie ist, dass die Detektion von Stickstoff und Sauerstoff nicht möglich ist. Um geschlossene Elementbilanzen zu erhalten, werden die fehlenden Konzentrationen durch eine Bilanzierung erhalten, wobei der *F*-Faktor für die nicht volumenkonstante bzw. nicht stoffmengenkonstante Reaktion berücksichtigt wird.

Tabelle 4.13: Banden- und Konzentrationsbereiche der Komponenten in der FTIR-Analytik.

Komponente	Kalibrierbereich / % (L L ⁻¹)	Kalibrierbande / cm ⁻¹
NH ₃	0,04 – 0,50	1105 – 1102
NH ₃	0,50 – 5,00	1113 – 1106
NH ₃	5,00 – 11,00	1206 – 1203
NO	0,70 – 5,00	1979 – 1977
NO ₂	0,45 – 2,30	2878 – 2874
N ₂ O	0,02 – 1,50	2563 – 2523
H ₂ O	2,50 – 22,50	3041,55 – 3002,14

Die vorgestellte Berechnung basiert auf einer weiterentwickelten Methode aus [Heb2016]. Grundlage sind die Reaktionsgleichungen zur Bildung von NO, NO₂, N₂O und N₂ aus Ammoniak und Luft nach den Gleichungen 4.26 bis 4.29. NO₂ wird mechanistisch nicht direkt aus Ammoniak gebildet, sondern entsteht durch Folgeoxidation von NO mit Sauerstoff. Für die Berechnung ist jedoch die Zusammenfassung der NO-Bildung und der anschließenden Folgeoxidation zu einer Reaktion zulässig.



Die Reaktionsgleichungen zeigen, dass sich bei der Bildung von NO und N₂ die Stoffmenge um ¼ bzw. ½ pro gebildetem Produktmolekül vergrößert. Die Bildung von N₂O verläuft stoffmengenkonstant und die Bildung von NO₂ führt zu einer Stoffmengenreduktion von ¼ pro gebildetem NO₂ Molekül. Damit ergibt sich für den *F*-Faktor:

$$F = \frac{\dot{n}_{\text{aus,Gesamt}}}{\dot{n}_{\text{ein,Gesamt}}} = \frac{\dot{n}_{\text{ein,Gesamt}} + \frac{1}{4} \cdot \dot{n}_{\text{aus,NO}} + \frac{1}{2} \cdot \dot{n}_{\text{aus,N}_2} - \frac{1}{4} \cdot \dot{n}_{\text{aus,NO}_2}}{\dot{n}_{\text{ein,Gesamt}}} \quad (\text{Gl. 4.30})$$

Der Stoffmengenstrom an gebildetem N₂ (\dot{n}_{aus,N_2}) kann über die Bilanzierung des reaktiven Stickstoffs nach Gleichung 4.31 berechnet werden

$$\dot{n}_{aus,N_2} = \frac{1}{2} \cdot (\dot{n}_{ein,NH_3} - \dot{n}_{aus,NH_3} - \dot{n}_{aus,NO} - \dot{n}_{aus,NO_2} - 2 \cdot \dot{n}_{aus,N_2O}) \quad (Gl. 4.31)$$

Daraus folgt für F :

$$F = \frac{\dot{n}_{ein,Gesamt} + \frac{1}{4} \cdot \dot{n}_{ein,NH_3} - \frac{1}{4} \cdot \dot{n}_{aus,NH_3} - \frac{1}{2} \cdot \dot{n}_{aus,N_2O} - \frac{1}{2} \cdot \dot{n}_{aus,NO_2}}{\dot{n}_{ein,Gesamt}} \quad (Gl. 4.32)$$

$$F = 1 + \frac{1}{4} \cdot \frac{\dot{n}_{ein,NH_3}}{\dot{n}_{ein,Gesamt}} - \frac{1}{4} \cdot \frac{\dot{n}_{aus,NH_3}}{\dot{n}_{ein,Gesamt}} - \frac{1}{2} \cdot \frac{\dot{n}_{aus,N_2O}}{\dot{n}_{ein,Gesamt}} - \frac{1}{2} \cdot \frac{\dot{n}_{aus,NO_2}}{\dot{n}_{ein,Gesamt}} \quad (Gl. 4.33)$$

$$F = 1 + \frac{1}{4} \cdot x_{ein,NH_3} - \frac{1}{4} \cdot \frac{\dot{n}_{aus,NH_3}}{\dot{n}_{ein,Gesamt}} - \frac{1}{2} \cdot \frac{\dot{n}_{aus,N_2O}}{\dot{n}_{ein,Gesamt}} - \frac{1}{2} \cdot \frac{\dot{n}_{aus,NO_2}}{\dot{n}_{ein,Gesamt}} \quad (Gl. 4.34)$$

Mit Division durch F und einsetzen der Definition von F nach Gleichung 4.14 folgt:

$$1 = \frac{1}{F} + \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{F} \cdot x_{ein,NH_3} - \frac{1}{4} \cdot \frac{\dot{n}_{aus,NH_3}}{\dot{n}_{aus,Gesamt}} - \frac{1}{2} \cdot \frac{\dot{n}_{aus,N_2O}}{\dot{n}_{aus,Gesamt}} - \frac{1}{2} \cdot \frac{\dot{n}_{aus,NO_2}}{\dot{n}_{aus,Gesamt}} \quad (Gl. 4.35)$$

$$1 = \frac{1}{F} + \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{F} \cdot x_{ein,NH_3} - \frac{1}{4} \cdot x_{aus,NH_3} - \frac{1}{2} \cdot x_{aus,N_2O} - \frac{1}{2} \cdot x_{aus,NO_2} \quad (Gl. 4.36)$$

$$F = \frac{1 + \frac{1}{4} \cdot x_{ein,NH_3}}{1 + \frac{1}{4} \cdot x_{aus,NH_3} + \frac{1}{2} \cdot x_{aus,N_2O} + \frac{1}{2} \cdot x_{aus,NO_2}} \quad (Gl. 4.37)$$

Unter der Annahme von idealem Gasverhalten können die Stoffmengenanteile x_i durch die Volumenanteile φ_i ersetzt werden und es folgt Formel 4.38 für den Stoffmengenkorrekturfaktor der FTIR-Methode.

$$F = \frac{1 + \frac{1}{4} \cdot \varphi_{ein,NH_3}}{1 + \frac{1}{4} \cdot \varphi_{aus,NH_3} + \frac{1}{2} \cdot \varphi_{aus,N_2O} + \frac{1}{2} \cdot \varphi_{aus,NO_2}} \quad (Gl. 4.38)$$

Nach dieser Gleichung ist der gemessene Volumenanteil von NO irrelevant für die Berechnung der Volumen- bzw. Stoffmengenkorrektur.

Die Berechnung von $\dot{n}_{ein,Gesamt}$ und φ_{ein,NH_3} erfolgt durch die gemessenen Volumenströme der Edukte. Aus den gemessenen Volumenanteilen φ_{aus,NH_3} , φ_{aus,N_2O} und φ_{aus,NO_2} wird F und damit $\dot{n}_{aus,Gesamt}$ berechnet. Mit den Volumenanteilen φ_i und der Bilanz für N₂ können somit alle Stoffmengenströme \dot{n}_i der stickstoffhaltigen Komponenten und von Wasser berechnet werden. Der fehlende Stoffmengenstrom von O₂ ergibt aus der Bilanz nach 4.39:

$$\dot{n}_{aus,O_2} = \dot{n}_{ein,O_2} - \frac{5}{4} \cdot \dot{n}_{aus,NO} - \frac{3}{2} \cdot \dot{n}_{aus,N_2} - \frac{7}{4} \cdot \dot{n}_{aus,NO_2} - 2 \cdot \dot{n}_{aus,N_2O} \quad (Gl. 4.39)$$

Auf Grund der Bilanzierungsmethode ergeben die Elementbilanzen für Stickstoff und Sauerstoff (EB_N und EB_O) immer einen Wert von 1. Die Berechnung der Selektivitäten und Umsätze erfolgt nach den Gleichungen 4.15 bis 4.21.

4.8.2. Berechnungsgrundlagen QMS

Die Berechnungen mit der QMS-Analytik basieren auf den gemessenen Ionenströmen I_k auf den detektierten Massen zu Ladungsverhältnissen k . Die Umrechnung in Volumenanteile φ_i erfolgt über zuvor bestimmten Kalibrierfaktoren $CF_{i,k}$, die sich nach Gleichung 4.40 auf einen internen Standard beziehen. Als interner Standard wird Argon aus der Luft auf dem Ionenstrom I_{40} genutzt. $CF_{Ar,40}$ wird auf einen Wert von 1 gesetzt.

$$CF_{i,k} = \frac{I_{i,k} \cdot \varphi_{Ar}}{I_{Ar,40} \cdot \varphi_i} \quad (\text{Gl. 4.40})$$

Für die Berechnung der Volumenanteile müssen die Kalibrierfaktoren aller Komponenten auf allen m/z -Verhältnissen bekannt sein, auf denen eine Komponente einen Ionenstrom im QMS generiert. Daraus ergibt sich ein lineares Gleichungssystem nach 4.41, wobei hier beispielhaft die Komponenten NO, NO₂ und N₂O betrachtet werden.

$$\begin{pmatrix} CF_{NO,14} & CF_{NO_2,14} & CF_{N_2O,14} \\ CF_{NO,16} & CF_{NO_2,16} & CF_{N_2O,16} \\ CF_{NO,30} & CF_{NO_2,30} & CF_{N_2O,30} \\ CF_{NO,46} & CF_{NO_2,46} & CF_{N_2O,46} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varphi_{NO} \\ \varphi_{NO_2} \\ \varphi_{N_2O} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_{14} \\ I_{16} \\ I_{30} \\ I_{46} \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 4.41})$$

Die hier beschriebene Routine und Kalibrierung basiert auf einer optimierten Vorgehensweise nach [Sch2017]. Grundlage hierfür ist, dass in der QMS-Analytik alle Ionenströme direkt proportional zu den Volumenanteilen der Komponenten sind und bei Interferenzen die Summe des Ionenstroms der Summe der Ionenströme der Einzelkomponenten entspricht. In Tabelle 4.14 sind alle quantifizierten Komponenten mit den benötigten m/z -Verhältnissen aufgeführt.

Tabelle 4.14: Quantifizierte Komponenten und zugehörige m/z -Verhältnisse in der QMS-Analytik. In Rot sind die zur Berechnung der jeweiligen Komponente genutzten m/z -Verhältnisse gezeigt.

Komponente	m/z								
	12	17	18	28	30	32	40	44	46
Ar	-	-	-	-	-	-	X	-	-
CO ₂	X	-	-	X	-	-	-	X	X
H ₂ O	-	X	X	-	-	-	-	-	-
N ₂	-	-	-	X	X	-	-	-	-
NH ₃	-	X	X	-	-	-	-	-	-
NO	-	-	-	-	X	X	-	-	-
NO ₂	-	-	-	-	X	-	-	-	X
N ₂ O	-	-	-	X	-	-	-	X	X
O ₂	-	-	-	-	-	X	-	-	-

In der Tabelle sind multiple Interferenzen zu erkennen, die durch die Rechenmethodik aufgelöst werden müssen. In Rot sind hierbei die m/z -Verhältnisse markiert, die zur Quantifizierung einer Komponente in der Rechenmethode genutzt werden. Hierzu werden zunächst alle anderen auf diesem m/z -Verhältnis auftretenden Ionenströme anderer Komponenten subtrahiert. Die dazu benötigten Ionenströme der interferierenden Komponenten werden aus Ionenströmen bestimmt, die keine oder - nach Subtraktion anderer Ionenströme - keine Interferenzen mehr aufweisen. Die Berechnung erfolgt

über das Verhältnis der Kalibrierfaktoren $CF_{i,k}$ und $CF_{i,l}$ des interferenzfreien $I_{i,k}$ und des interferierenden Ionenstroms $I_{i,l}$ der m/z -Verhältnisse l und k . Aus Gleichung 4.39 folgt für den interferierenden Ionenstrom $I_{i,l}$:

$$I_{i,l} = I_{i,k} \cdot \frac{CF_{i,l}}{CF_{i,k}} \quad (\text{Gl. 4.42})$$

Im Falle von Wasser und Ammoniak ist diese Methode nicht möglich, da beide Komponenten nur Ionenströme auf $m/z = 17$ und 18 aufweisen. Zusammen mit den bekannten Kalibrierfaktoren der beiden Komponenten auf den $m/z = 17$ und 18 ($CF_{H_2O,17}$, $CF_{H_2O,18}$, $CF_{NH_3,17}$ und $CF_{NH_3,18}$) sowie den gemessenen Ionenströmen I_{17} und I_{18} folgt ein lineares Gleichungssystem mit zwei Unbekannten (φ_{H_2O} und φ_{NH_3}) und zwei Gleichungen. Die Lösungen dieses Systems für $\varphi_{H_2O}^{roh}$ und $\varphi_{NH_3}^{roh}$ sind in den Gleichungen 4.43 und 4.44 dargestellt:

$$\varphi_{H_2O}^{roh} = \frac{\frac{\varphi_{Ar}^{roh}}{I_{Ar,40}} \cdot \left(I_{18} - \frac{I_{17} \cdot CF_{NH_3,18}}{CF_{NH_3,17}} \right)}{\left(CF_{H_2O,18} - \frac{CF_{H_2O,17} \cdot CF_{NH_3,18}}{CF_{NH_3,17}} \right)} \quad (\text{Gl. 4.43})$$

$$\varphi_{NH_3}^{roh} = \frac{\frac{\varphi_{Ar}^{roh}}{I_{Ar,40}} \cdot I_{17} - CF_{H_2O,17} \cdot \varphi_{H_2O}^{roh}}{CF_{NH_3,17}} \quad (\text{Gl. 4.44})$$

Neben den Kalibrierfaktoren $CF_{i,k}$ ist ein Zusammenhang zwischen $I_{Ar,40}$ und dem Volumenanteil φ_{Ar}^{roh} nötig. Da der Ionenstrom in der QMS-Analytik direkt proportional zum Volumenanteil ist, wird hierfür die Steigung m_{Ar} (in % (L L⁻¹) A⁻¹) zwischen Ursprung und einem gemessenen Ionenstrom bei bekanntem Volumenanteil an Argon genutzt.

Die Messung mit einem QMS unterliegt einem Drift, der zu einer kontinuierlichen Intensitätsabnahme aller Ionenströme führt. Dieser Effekt betrifft alle Ionenströme gleichermaßen und limitiert die Messzeit mit einer Kalibrierung bevor eine erneute Kalibrierung mit einer ggf. höheren SEV-Spannung durchgeführt werden muss. Eine Folge dieses Drifts ist, dass die berechneten Rohvolumenanteile φ_i^{roh} nach der hier gezeigten Methode in Summe nicht 100 % (L L⁻¹) erreichen. Die Summe wird mit zunehmender Messdauer immer geringer. Aus diesem Grund wird ein Drift-Faktor D_{MS} eingeführt. Dieser wird nach Gleichung 4.45 definiert:

$$D_{MS} = \frac{100 \%}{\sum_i \varphi_i^{roh}} \quad (\text{Gl. 4.45})$$

Die Volumenanteile φ_i können dann nach Gleichung 4.46 aus D_{MS} und φ_i^{roh} erhalten werden:

$$\varphi_i = D_{MS} \cdot \varphi_i^{roh} \quad (\text{Gl. 4.46})$$

Das prinzipielle Vorgehen gliedert sich in mehrere konsekutive Schritte:

1. Messung des Ionenstroms auf $m/z = 12$, der $I_{CO_2,12}$ entspricht.
2. Bestimmung der Ionenströme $I_{CO_2,k}$ über Gleichung 4.42.
3. Subtraktion von $I_{CO_2,k}$ von den gemessenen Ionenströmen I_k .
4. Nach Subtraktion entspricht I_{44} dem Ionenstrom $I_{N_2O,44}$.
5. Wiederholung von Schritt 2 und 3 für $I_{N_2O,k}$.
6. Nach Subtraktion entspricht I_{46} dem Ionenstrom $I_{NO_2,46}$.
7. Wiederholung von Schritt 2 und 3 für $I_{NO_2,k}$.

8. I_{28} entspricht dem Ionenstrom $I_{N_2,28}$.
9. Wiederholung von Schritt 2 und 3 für $I_{N_2,k}$.
10. Nach Subtraktion entspricht I_{30} dem Ionenstrom $I_{NO,30}$.
11. Wiederholung von Schritt 2 und 3 für $I_{NO,k}$.
12. Nach Subtraktion entspricht I_{32} dem Ionenstrom $I_{O_2,32}$.
13. Wiederholung von Schritt 2 und 3 für $I_{O_2,k}$.
14. Mit dem gemessenen Ionenstrom $I_{Ar,40}$ wird über m_{Ar} der Rohvolumenanteil φ_{Ar}^{roh} bestimmt.
15. Berechnung der Rohvolumenanteile von H_2O und NH_3 über die Gleichungen 4.43 und 4.44.
16. Berechnung der Rohvolumenanteile φ_i^{roh} der restlichen Komponenten über Gleichung 4.40 mit den Ionenströmen, der in der Tabelle 4.8 rot markierten m/z -Verhältnissen.
17. Berechnung des Drift-Faktors D_{MS} nach Gleichung 4.45.
18. Berechnung der Volumenanteile φ_i aus D_{MS} und φ_i^{roh} nach Gleichung 4.46.

Diese Berechnungsroutine ist im PLS hinterlegt und berechnet die φ_i in Echtzeit aus den Ionenströmen des QMS.

Die Berechnungen der Umsätze und Selektivitäten erfolgt aus den Stoffmengenströmen nach Gleichungen 4.15 bis 4.21. Die hierzu benötigten Stoffmengenströme werden aus den Volumenanteilen unter der Voraussetzung von idealem Gasverhalten berechnet.

Die Eingangsstoffmengenströme werden aus den gemessenen Volumenströmen berechnet. Im Falle der FTIR Messungen war zur korrekten Bilanzierung der F -Faktor nötig, um eine mögliche Bildung von Stickstoff berücksichtigen zu können. Im Falle der QMS-Messungen wird Stickstoff direkt detektiert und quantifiziert. Der F -Faktor kann nach Gleichung 4.47 aus den Volumenanteilen an Argon im Eingang $\varphi_{ein,Ar}$ und Ausgang $\varphi_{aus,Ar}$ berechnet werden:

$$F = \frac{\varphi_{ein,Ar}}{\varphi_{aus,Ar}} \quad (\text{Gl. 4.47})$$

Hier erfolgt zunächst eine Abschätzung des F -Faktors anhand von Gleichung 4.38. Danach wird F maximal für einen Vollumsatz an NH_3 und keinen Volumenanteilen von N_2O und NO_2 . Unter der Annahme eines Versuchs mit $\varphi_{ein,NH_3} = 11\%$, Vollumsatz ($\varphi_{aus,NH_3} = 0\%$) und der ausschließlichen Bildung von NO oder N_2 ($\varphi_{aus,N_2O} = 0\%$ und $\varphi_{aus,NO_2} = 0\%$) folgt:

$$F = \frac{1 + \frac{1}{4} \cdot 0,11}{1} = 1,03 \quad (\text{Gl. 4.48})$$

Die Veränderung liegt demnach im Bereich des anzunehmenden Messfehlers für die Volumenanteile des Argons. Somit ist eine Berechnung von F nach Gleichung 4.47 mit einem größeren Fehler verbunden, als die Annahme einer volumenkonstanten Reaktion mit $F = 1$. Die Auswertung der QMS-Messungen erfolgt deshalb ohne Berücksichtigung des Volumen- bzw. Stoffmengenkorrekturfaktors.

4.9. Katalysatorcharakterisierung

Die Katalysatorcharakterisierung erfolgte im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich über Rasterelektronenmikroskopie (REM). Es wird ein *Philips XL-30 FEG* REM genutzt. Dieses ist mit einem EDX-Analysator gekoppelt und wird bei Spannungen von 20 bis 25 kV betrieben. Die Proben werden auf einem Metallstempel mit einem leitenden, kohlenstoffhaltigen, selbstklebenden Polymerfilm fixiert. Ein *Sputtern* der Proben ist auf Grund der guten Leitfähigkeit der Edelmetallproben nicht notwendig.

5. CFD-Simulation

Für ein tiefergehendes Verständnis verschiedener Einflussfaktoren, wie z. B. Wärmeübertragung und Fluidodynamik werden die Resultate des Laborreaktors mit einer computergestützten Modellierung verglichen. Wie bereits von Rebrov et al. [Reb2002, Reb2003] wird hierzu die Finite-Volumen-Methode (FVM) aus der numerischen Strömungsmechanik genutzt. Dabei werden für die diskretisierten Volumina jeweils die Navier-Stokes-Gleichungen, die Massen- und Energiebilanz geschlossen.

Die Navier-Stokes-Gleichungen beschreiben die Impulsänderung in einem infinitesimalen Kontrollvolumen als die Summe aller Kräfte, die auf das Element wirken. Dazu zählen Druckkraft, Scherspannungen und Normalspannungen sowie ggf. externe Kräfte (z. B. Gravitation). Für ein kartesisches Koordinatensystem mit den drei Raumrichtungen x_1 , x_2 , und x_3 lauten die Navier-Stokes-Gleichungen für alle drei Raumrichtungen entsprechend:

$$\rho \frac{\partial u_1}{\partial t} + \sum_{i=1}^3 \rho u_i \frac{\partial u_1}{\partial x_i} = -\frac{\partial p}{\partial x_1} + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \tau_{i1}}{\partial x_i} + \rho f_1 \quad (\text{Gl. 5.01})$$

$$\rho \frac{\partial u_2}{\partial t} + \sum_{i=1}^3 \rho u_i \frac{\partial u_2}{\partial x_i} = -\frac{\partial p}{\partial x_2} + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \tau_{i2}}{\partial x_i} + \rho f_2 \quad (\text{Gl. 5.02})$$

$$\rho \frac{\partial u_3}{\partial t} + \sum_{i=1}^3 \rho u_i \frac{\partial u_3}{\partial x_i} = -\frac{\partial p}{\partial x_3} + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \tau_{i3}}{\partial x_i} + \rho f_3 \quad (\text{Gl. 5.03})$$

u_i entsprechen den Geschwindigkeiten in die Raumrichtungen i , die zusammen den Geschwindigkeitsvektor \vec{u} bilden. ρ ist die Dichte des Fluids, p der Druck und τ_{ij} die Scher- (für $i \neq j$) bzw. Normalspannung (für $i = j$). Mögliche externe Kräfte in die Raumrichtung i werden mit f_i bezeichnet.

Für Newtonsche Fluide gilt, dass die Scher- bzw. Normalspannung τ_{ij} über die dynamische Viskosität η proportional zur Schergeschwindigkeit ist. Der Zusammenhang zwischen Normal- (Gl. 5.04), Scherspannungen (Gl. 5.05) mit den Raumgeschwindigkeiten u_i wird nach Stokes folgendermaßen beschrieben:

$$\tau_{ii} = \left(\xi - \frac{2}{3} \eta \right) \nabla \cdot \vec{u} + 2\eta \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \quad (\text{Gl. 5.04})$$

$$\tau_{ij} = \tau_{ji} = \eta \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \quad (\text{Gl. 5.05})$$

∇ entspricht dabei dem Nabla-Operator und ξ der Volumenviskosität. Die Volumenviskosität (auch Zähigkeitskoeffizient) bezeichnet die Viskosität eines Fluids bei der Volumenänderung und ist für inkompressible Medien Null. Mit Gl. 5.04 und 5.05 kann die Navier-Stokes Gleichung in kompakter, vektorieller Form erhalten werden:

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} \right) = -\nabla p + \eta \Delta \vec{u} + \left(\xi - \frac{1}{3} \eta \right) \nabla (\nabla \cdot \vec{u}) + \rho \vec{f} \quad (\text{Gl. 5.06})$$

Δ entspricht dem Laplace-Operator. Neben der Impulserhaltung müssen die Energie- und die Massenerhaltung in der CFD-Simulation berücksichtigt werden. Allgemein kann die Massenbilanz nach Gleichung 5.07 beschrieben werden.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{u}) = 0 \quad (\text{Gl. 5.07})$$

Diese einfache Form beschreibt nur die Verhältnisse für ein Fluid ohne Differenzen in den lokale Konzentrationen und ohne chemische Reaktion. Für die Betrachtung dieser Effekte muss die Gleichung 5.07 auf Gleichung 5.08 mit dem Diffusionskoeffizienten D_i und der Massenänderung durch chemische Reaktion s_i (jeweils der Komponente i) erweitert werden.

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla(\rho_i \vec{u}) = \nabla(D_i \nabla \rho_i) + s_i \quad (\text{Gl. 5.08})$$

Für die Energieerhaltung wird die Änderung der Energie (innere Energie e auf die Masse bezogen und kinetische Energie) nach der Zeit in einem infinitesimalen Volumenelement betrachtet. Diese Änderung entspricht der Summe aus dem spezifischen Wärmestrom \dot{q} (Auf- bzw. Abgabe von Energie in Form von Strahlung und/oder chemischer Reaktion), der Wärmeleitung in das Element mit der Wärmeleitfähigkeit λ und der Fluidtemperatur T , der Druckenergie und der Energie durch Scher- bzw. Normalspannungen. Daraus resultiert Gleichung 5.09.

$$\rho \frac{d}{dt} \left(e + \frac{1}{2} |\vec{u}|^2 \right) = \rho \dot{q} + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial u_i \cdot p}{\partial x_i} \right) + \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial u_i \tau_{ij}}{\partial x_i} \quad (\text{Gl. 5.09})$$

Aus den Navier-Stokes-Gleichungen, der Massen- und Energiebilanz folgen somit sechs abhängige Variablen (u_1, u_2, u_3, ρ, p und T), die bislang durch lediglich fünf Gleichungen (5.01-5.03, 5.08 und 5.09) beschrieben werden. Die fehlende Gleichung beschreibt den Zusammenhang der Dichte ρ mit dem Druck p und der Temperatur T .

$$\rho = \rho(p, T) \quad (\text{Gl. 5.10})$$

Je nach Komplexität des Modells können hier verschiedene Ansätze genutzt werden. Für inkompressible Medien kann ρ als konstant angenommen werden. Für Gase ist diese Annahme jedoch nicht möglich. Eine Möglichkeit die Dichte von Gasen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur zu beschreiben ist nach dem idealen Gasgesetz:

$$\rho = \frac{p \bar{M}}{RT} \quad (\text{Gl. 5.11})$$

Hier ist R die universelle Gaskonstante und \bar{M} die mittlere molare Masse der Gasmischung. Für Gase, die kein ideales Gasverhalten zeigen, müssen komplexere Modelle wie z. B. die Van-der-Waals-, Peng-Robinson- oder Soave-Redlich-Kwong-Gleichungen genutzt werden. (Grundlegende Theorien z. B. [Fer2008] und [Ans2017])

Die zeitgleiche Betrachtung von chemischen Reaktionen an Oberflächen wird durch die Kopplung eines kinetischen Modells mit der FVM ermöglicht. Die Implementierung von chemischen Reaktionskinetiken ist in dem verwendeten kommerziellen Softwarepaket bereits vorgesehen und erfolgt durch parallele Lösung der chemischen Ratengleichungen zu den fluiddynamischen Navier-Stokes-Gleichungen.

Für diese Arbeit sollen einfache Modelle, die nahe an den Versuchsreaktor angelehnt sind, dienen. Ziel ist es die Anwendbarkeit der FVM und der Kinetik auf die Versuchsbedingungen zu validieren. Als Modelle dienen ein einfaches Netz, das der Struktur eines gewebten Katalysatornetzes nachempfunden ist, und die Pt-Vollkatalysatoren, die in Kapitel 4.5.2. vorgestellt wurden. Anhand dieser kann ein erstes, grundlegendes Verständnis erhalten werden, wie die Strömungsdynamik die Reaktion und somit die Umsätze und Selektivitäten in den betrachteten Fällen beeinflusst.

Im Folgenden werden zunächst die genutzte Soft- und Hardware (5.1.) sowie die implementierte Kinetik und Stoffdaten (5.2.) vorgestellt. Anschließend werden die verwendeten Randbedingungen, das allgemeine Reaktormodell (5.3.) und die beiden Katalysatormodelle (5.4.) beschrieben.

5.1. Soft- und Hardware

Als FVM-Software wird das kommerzielle Softwarepaket *ANSYS 18.0* von der gleichnamigen Firma genutzt. Dieses beinhaltet einen *Solver* mit dem Namen *Fluent* und eine *Workbench* zur Erstellung der CAD-Modelle sowie zur Diskretisierung des Volumens (*Meshing*). Die Lizenz beschränkt die Nutzung des Solvers auf 16 Rechenkern.

Für die Berechnungen stehen drei Computersysteme zur Verfügung. Neben zwei institutseigenen Servern wird für umfangreiche Rechnungen auf den Hochleistungsrechner (kurz: HLR) *Lichtenberg* der *TU Darmstadt* zurückgegriffen. Die Konfiguration der verwendeten institutseigenen Server sind folgende:

Rechner 1:

- Zwei Prozessoren *Intel Xeon Processor E5-2650 v4* mit je zwölf Rechenkernen
- Prozessortaktung: 2,20 GHz – mit Turbotakt bis 2,90 GHz
- Arbeitsspeicher: 256 GB
- Betriebssystem: *Microsoft Windows 10 Pro 64-Bit*

Rechner 2:

- Einen Prozessor *Intel Xeon Processor E5-2660 v3* mit zehn Rechenkernen
- Prozessortaktung: 2,60 GHz – mit Turbotakt bis 3,30 GHz
- Arbeitsspeicher: 128 GB
- Betriebssystem: *Microsoft Windows 10 Pro 64-Bit*

Für die Rechnungen auf dem HLR wird auf die sog. *MEM* bzw. *MEM2*-Sektionen des *Lichtenberg*-Rechners zugegriffen, die einen besonders großen Arbeitsspeicher zur Verfügung stellen. Diese bestehen aus jeweils vier Rechenknoten mit je 60 (*MEM2*) bzw. 64 (*MEM*) Kernen. Die folgende Konfiguration ist pro Rechenknoten angegeben:

MEM:

- Acht Prozessoren *Intel Xeon Processor E7-8837* mit je acht Rechenkernen
- Prozessortaktung: 2,66 GHz – mit Turbotakt bis 2,80 GHz
- Arbeitsspeicher: 1028 GB

MEM2:

- Vier Prozessoren *Intel Xeon Processor E7-4890 v2* mit je 15 Rechenkernen
- Prozessortaktung: 2,80 GHz – mit Turbotakt bis 3,40 GHz
- Jeder Rechenkern besitzt eine *AVX*-Einheit
- Arbeitsspeicher: 1028 GB

Rechenaufträge werden an den HLR über ein Warteschlangensystem („SLURM“) übergeben, wobei der gewünschte Rechenknoten direkt über den Namen oder über die Angabe des nötigen Arbeitsspeichers und der Rechenkerne erreicht werden kann. Die Datenübertragung erfolgt über das SFTP-Protokoll.

In Kapitel 5.4. wird angegeben auf welchen Systemen die einzelnen Modelle gerechnet wurden.

5.2. Grundlegende Kinetik und Stoffdaten

Für die Modellierung mittels CFD sind die Stoffdaten aller Komponenten, die binären Diffusionskoeffizienten und die Reaktionskinetik der Oberflächenreaktion nötig. Die Implementierung dieser Daten ist in [Wis2018] beschrieben, weshalb hier nur ein kurzer Überblick über die verwendeten Parameter gegeben wird.

Im Anhang in Tabelle 9.3 sind alle Stoffdaten aufgeführt. Dynamische Viskosität η_i und spezifische Wärmekapazität $c_{p,i}$ wurden wegen ihrer Abhängigkeit von der Temperatur durch polynomische Funktionen aus der Literatur [Yaw2009] beschrieben.

Die binären Diffusionskoeffizienten $D_{i,j}$ sind auf Grund der Massentransportlimitierung der Reaktion von entscheidender Bedeutung. Ihre Berechnung erfolgt mit der kinetischen Theorie [Ful1966, Kee2003], die in [Wis2018] beschrieben wird. Die Wärmeleitfähigkeit λ_i wird ebenfalls nach dieser Methode bestimmt. Die Berechnung der Dichte in den Mischungen erfolgt unter der Annahme von idealem Gasverhalten. Die spezifische Wärmekapazität c_p , die Wärmeleitfähigkeit λ und die dynamische Viskosität η der Mischungen werden mit der massengewichteten Mischungsregel berechnet.

Der verwendete Reaktionsmechanismus bzw. die Kinetik stammt von Krähnert et al. [Kra2005, Kra2008] und wurde bereits in Kapitel 3.5.2. eingeführt und diskutiert. Die Versuchsanlage zur Bestimmung dieser Kinetik wurde in Kapitel 3.5.4. vorgestellt. Tabelle 5.1 zeigt die zehn Reaktionen des Mechanismus, die Ratengleichungen sowie die zugehörigen kinetischen Parameter k_i und E_a nach Krähnert et al. Die Implementierung der Kinetik erfolgt durch direkte Integration der Ratengleichungen, wie sie standardmäßig in *Fluent* vorgesehen ist.

Tabelle 5.1: In der CFD-Simulation implementiertes kinetisches Modell nach Krähnert et. al. [Kra2005, Kra2008].

Reaktionsgleichung	Ratengleichung	k_i $T=385^\circ\text{C}$ /a) $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ /b) $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{kPa}^{-1}$	E_a / kJ mol^{-1}
$\text{NH}_3 + \{\}_b \rightarrow \{\text{NH}_3\}_b$	$r_1 = k_1 \cdot p_{\text{NH}_3} \cdot \theta_b$	$6,38 \cdot 10^{-1 \text{ b)}}$	0,0
$\{\text{NH}_3\}_b \rightarrow \text{NH}_3 + \{\}_b$	$r_2 = k_2 \cdot \theta_{\text{NH}_3-b}$	$2,17^{\text{a)}}$	60,9
$\text{O}_2 + 2 \{\}_a \rightarrow 2 \{\text{O}\}_a$	$r_3 = k_3 \cdot p_{\text{O}_2} \cdot \theta_a^2$	$2,94 \cdot 10^{-1 \text{ b)}}$	0,0
$2 \{\text{O}\}_a \rightarrow \text{O}_2 + 2 \{\}_a$	$r_4 = k_4 \cdot \theta_{\text{O}-a}^2$	$1,09 \cdot 10^{-10 \text{ a)}}$	181,0
$2 \{\text{NH}_3\}_b + 3 \{\text{O}\}_a \rightarrow$ $2 \{\text{N}\}_a + 3 \text{H}_2\text{O} + \{\}_a + 2 \{\}_b$	$r_5 = k_5 \cdot \theta_{\text{NH}_3-b} \cdot \theta_{\text{O}-a}$	$5,91 \cdot 10^{2 \text{ a)}}$	99,5
$2 \{\text{N}\}_a \rightarrow \text{N}_2 + 2 \{\}_a$	$r_6 = k_6 \cdot \theta_{\text{N}-a}^2$	$64,20^{\text{a)}}$	139,0
$\{\text{N}\}_a + \{\text{O}\}_a \rightarrow \{\text{NO}\}_a + \{\}_a$	$r_7 = k_7 \cdot \theta_{\text{N}-a} \cdot \theta_{\text{O}-a}$	$9,34^{\text{a)}}$	135,4
$\{\text{NO}\}_a \rightarrow \text{NO} + \{\}_a$	$r_8 = k_8 \cdot \theta_{\text{NO}-a}$	$1,24^{\text{a)}}$	154,8
$\text{NO} + \{\}_a \rightarrow \{\text{NO}\}_a$	$r_9 = k_9 \cdot p_{\text{NO}} \cdot \theta_a$	$2,63 \cdot 10^{-1 \text{ b)}}$	63,5
$\{\text{N}\}_a + \{\text{NO}\}_b \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \{\}_a + \{\}_b$	$r_{10} = k_{10} \cdot \theta_{\text{NO}-a} \cdot \theta_{\text{N}-a}$	$5,20^{\text{a)}}$	155,2

Aus Anpassungen an Selektivitätsdaten wird im Unterschied zum ursprünglichen Modell nach Krähnert et al. in Ratengleichung r_5 für θ_{O-a} ein Exponent von 1,5 anstatt 1,0 für die Implementierung verwendet. Außerdem wird die Oberflächenvergrößerung durch Restrukturierung (s. Kapitel 3.5.3.) berücksichtigt, indem die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k_i aller Reaktionen aus Tabelle 5.1 verzehnfacht werden. Der Faktor zehn folgt aus einer Arbeit, in der die Oberflächenveränderung von unbenutzten und benutzten Netzen verglichen wird. Diese beiden Anpassungen sind in vorhergehenden Arbeiten begründet [Kli2017, Wis2018].

5.3. Allgemeines Reaktormodell und Randbedingungen

Die CFD-Simulationen werden mit *Ansys Fluent 18.0* durchgeführt. Dabei wird ein druckbasierter (*pressure-based*), pseudo-transienter Solver eingesetzt. Es wird laminare Strömung in allen Netzmodellen angenommen und der Wärmeübertrag durch Strahlung wird vernachlässigt. Wiser zeigte, dass die Berücksichtigung von Strahlung nur einen geringen Einfluss auf den Reaktionsverlauf hat, jedoch einen deutlichen Mehraufwand an Rechenzeit benötigt [Wis2018]. Im Falle der Pt-Vollkatalysatoren wird ein Standard-Turbulenzmodell (k - ϵ -Modell, s. 5.4.2.) verwendet. Außerdem wird für die Pt-Vollkatalysatoren der *SIMPLE*-Algorithmus genutzt. Für die Netzmodelle wird der Zusammenhang über den rigideren *Coupled*-Algorithmus beschrieben. Für alle Modelle wird Konvergenz angenommen, wenn alle Residuen einen Wert kleiner 10^{-5} erreichen und keine Veränderungen über mind. 20 Iterationen in den Stoffmengenanteilen der Komponenten mehr zu erkennen sind.

Die Gittererzeugung (auch *Meshing* genannt) erfolgt mittels dem in *Ansys Workbench* enthaltenen *Meshing*-Tool. Häufig erlaubt eine Umwandlung der Netze von Tetraedern in Polyeder eine Rechenzeiterparnis und eine bessere Konvergenz. Aus diesem Grund werden alle Modelle nach dem *Meshing* in ein Polyeder-Netz umgewandelt. Die Umwandlung erfolgt im Solver *Ansys Fluent* direkt. Für die Zuweisung von Randbedingungen werden die Komponenten mit eindeutigen Namen versehen. Abbildung 5.1 zeigt das allgemeine Reaktormodell mit Abmessungen (unabhängig vom Reaktordurchmesser) sowie alle definierten Komponenten. Der Katalysator wurde nur angedeutet, da dieser abhängig vom betrachteten Katalysatormodell ist.

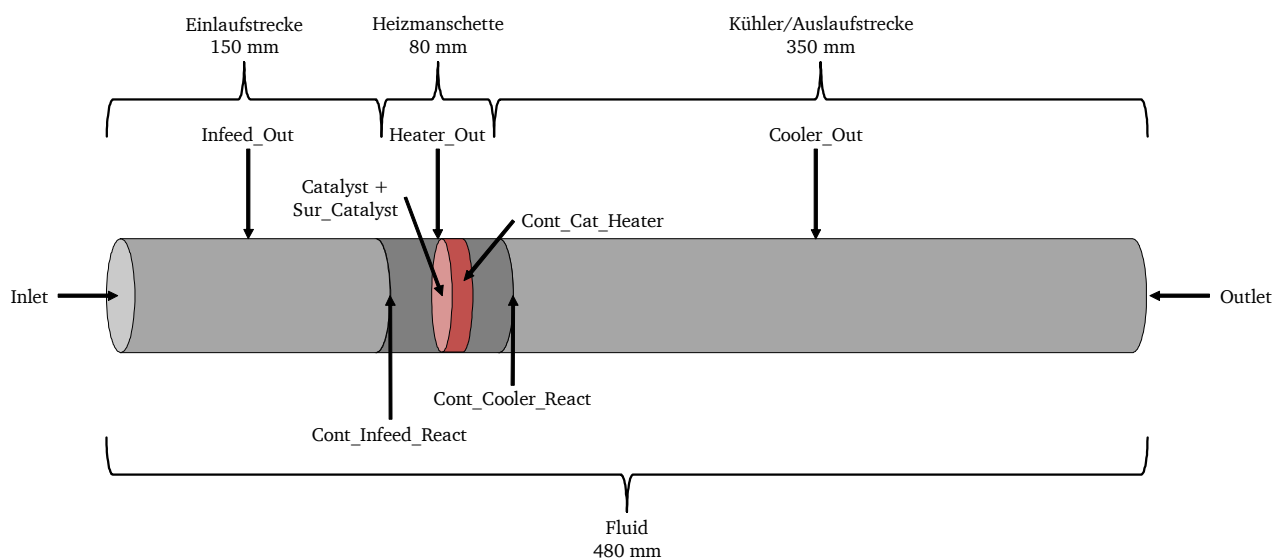


Abbildung 5.1: Allgemeines Reaktormodell der CFD-Simulation mit allen definierten Komponenten für die Randbedingungen der Simulationen.

Allgemein besteht das Modell aus einer Einlaufstrecke (*Infeed*), der Reaktorheizmanschette (*Heater*) und einer Auslaufstrecke bzw. Kühler (*Cooler*). Einlauf- und Auslaufstrecke wurden nicht in allen Modellen eingesetzt, um Elemente und damit Rechenzeit zu sparen. Die Kontakte und damit die Wärmeübertragung zur Wand (*Infeed_Out*, *Cooler_Out*, *Heater_Out* und *Cont_Cat_Heater*) wurden durch die Randbedingungen und nicht durch ein explizites Modell der Wand simuliert. Das *Fluid* wird aus den Fluiden des *Infeed*, *Cooler*, *Heater* und dem Fluid um den Katalysator (*Catalyst*) gebildet.

Die zugewiesenen Eigenschaften bzw. Randbedingungen hängen von der Art der Komponente ab. In *Fluent* wird dabei zwischen *Wall*, *Interior*, *Symmetrie*, *Velocity-Inlet* und *Pressure-Outlet* unterschieden. Eine *Wall* bezeichnet eine Grenzoberfläche. Diesen können chemische Oberflächenreaktionen (hier: *Sur_Catalyst*) und/oder Wärmeübergangsmechanismen wie Wärmeleitung oder eine feste Temperatur mit entsprechenden Parametern zugewiesen werden. Der *Velocity-Inlet* bildet den Eingang in das Reaktormodell. Diesem werden die Zusammensetzung, die Temperatur und die Geschwindigkeit des *Fluids* am Eingang zugewiesen. Der *Pressure-Outlet* ist das Gegenstück am Ausgang des Modells. Hier werden der Druck und die Rückflusstemperatur ($T_{Rück}$) des *Fluids* für den Fall einer Rückströmung in das Modell definiert. *Symmetrie* ist ein Spezialfall einer *Wall*, die an Symmetrieebenen eingefügt wird. Modelle mit großen Knotenzahlen werden häufig in symmetrische Einheiten unterteilt. Die Berechnung erfolgt für nur eine dieser Einheiten. Symmetrieebenen wurden auch in den hier verwendeten Modellen genutzt. Die Umsetzungen auf die einzelnen Modelle werden in 5.4. erläutert. *Interior* bildet das Innere eines Volumenkörpers.

Tabelle 5.2 zeigt die Randbedingungen der einzelnen Komponenten für den 10 und den 30 mm Reaktor aus Abbildung 5.1. *Heater_In* und *Cont_Cat_Heater* bilden zusammen die Kontaktfläche zum Heizmantel im Laborreaktor. Diesen wird deshalb die zu simulierende Temperatur des Heizmantels ($T_{Heizmantel}$) zugewiesen. Die Wandstärke wurde ebenfalls dem Laborreaktor nachempfunden, weshalb diese sich für den 10 und den 30 mm Reaktor unterscheiden.

Tabelle 5.2: Randbedingungen der einzelnen Komponenten in der CFD-Simulation.

Komponente (Typ)	Randbedingung	
	10 mm Reaktor	30 mm Reaktor
<i>Sur_Catalyst</i> (Wall)	Material: Pt Oberflächenreaktion	Material: Pt Oberflächenreaktion
<i>Catalyst</i> (interior)	-	-
<i>Fluid</i> (Interior)	-	-
<i>Inlet</i> (Velocity-Inlet)	s. u.	s. u.
<i>Outlet</i> (Pressure-Outlet)	$T_{Rück} = 473,15 \text{ K}$ $p = 4 \text{ atm}$	$T_{Rück} = 473,15 \text{ K}$ $p = 4 \text{ atm}$
<i>Heater_In</i> (Wall)	Feste Temperatur Material: Stahl Wandstärke: 2 mm $T = T_{Heizmantel}$	Feste Temperatur Material: Stahl Wandstärke: 4 mm $T = T_{Heizmantel}$
<i>Infeed_Out</i> (Wall)	Feste Temperatur Material: Stahl Wandstärke: 2 mm $T = 523,15 \text{ K}$	Feste Temperatur Material: Stahl Wandstärke: 4 mm $T = 453,15 \text{ K}$

Komponente (Typ)	Randbedingung	
	10 mm Reaktor	30 mm Reaktor
<i>Cooler_Out (Wall)</i>	Feste Temperatur Material: Stahl Wandstärke: 2 mm $T = 523,15 \text{ K}$	Feste Temperatur Material: Stahl Wandstärke: 4 mm $T = 453,15 \text{ K}$
<i>Cont_Cat_Heater (Wall)</i>	Feste Temperatur Material: Stahl Wandstärke: 2 mm $T = T_{\text{Heizmantel}}$	Feste Temperatur Material: Stahl Wandstärke: 4 mm $T = T_{\text{Heizmantel}}$
<i>Cont_Cooler_React (Interior)</i>	-	-
<i>Cont_Infeed_React (Interior)</i>	-	-

Die Randbedingungen des *Inlet* sind gesondert in Tabelle 5.3 aufgeführt. Die Geschwindigkeit u der Gase am Einlass berechnet sich nach Gleichung 5.12 aus dem Volumenstrom \dot{V} bei Reaktionsbedingungen (Druck p und Feed-Temperatur T_{Feed}) und der Fläche des Reaktorquerschnitts A . \dot{V} folgt nach dem idealen Gasgesetz aus \dot{V}_{ein} bei $p_{\text{ein}} = 1 \text{ atm}$ und $T_{\text{ein}} = 20 \text{ °C} = 293,15 \text{ K}$. Für die hier genutzte Geschwindigkeit u wird $\dot{V}_{\text{ein}} = 4545 \text{ L h}^{-1}$ angenommen.

$$u = \frac{\dot{V}}{A} = \frac{\dot{V}_{\text{ein}} \cdot \left(\frac{p \cdot T_{\text{Feed}}}{p \cdot T_{\text{ein}}} \right)}{\pi \cdot \left(\frac{d_{\text{Reaktor}}}{2} \right)^2} \quad (\text{Gl. 5.12})$$

Tabelle 5.3: Randbedingungen am *Inlet* der CFD-Simulation.

Größe	Wert	
	10 mm Reaktor	30 mm Reaktor
u / m s^{-1}	7,17	0,69
T_{Feed} / K	523,15	453,15
x_{N_2} / % (mol mol ⁻¹)	71,47	71,47
x_{O_2} / % (mol mol ⁻¹)	18,80	18,80
x_{NH_3} / % (mol mol ⁻¹)	10,53	10,53

Die Initialwerte der Modelle sind in Tabelle 5.4 dargestellt. Bei diesen wird zwischen dem 10 und dem 30 mm Reaktor unterschieden. Die Initialwerte der Modelle sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Die Relaxationsparameter und der Zeitschritt des pseudo-transienten *Solvers* wurden variiert.

Die Auswertung der Ergebnisse (*Postprocessing*) erfolgt mit einem Softwaretool aus der *Ansys Workbench*. In dem Ergebnisteil gezeigte Konturdiagramme etc. wurden mit dieser Software erzeugt.

Tabelle 5.4: Initialwerte für die CFD-Simulationen.

Komponente	Wert	
	10 mm Reaktor	30 mm Reaktor
p / atm	4	4
u_x / m s ⁻¹	0,00	0,00
u_y / m s ⁻¹	7,17	0,69
u_z / m s ⁻¹	0,00	0,00
x_{H_2O} / % (mol mol ⁻¹)	0,00	0,00
x_{O_2} / % (mol mol ⁻¹)	18,80	18,80
x_{N_2O} / % (mol mol ⁻¹)	0,00	0,00
x_{NH_3} / % (mol mol ⁻¹)	10,53	10,53
x_{NO} / % (mol mol ⁻¹)	0,00	0,00
T / K	523,15	453,15

5.4. Katalysator-Modelle

In das zuvor vorgestellte, allgemeine Reaktormodell werden zwei verschiedene Katalysatormodelle implementiert. Für den Vergleich zwischen 10 und 30 mm Reaktor werden Modelle eines Standard-Webnetzkatalysators genutzt. Hierbei wird ein Einzelnetzmodell und Modelle mit acht Netzen in verschiedenen Anordnungen verglichen. Zum anderen werden die Vollkatalysatoren aus Kapitel 4.5.2. als einfaches geometrisches Modell im 30 mm Reaktor betrachtet.

5.4.1. 10 mm und 30 mm Netzkatalysatoren

Webnetze eignen sich gut als einfaches Modell für Netzkatalysatoren, da diese als einfaches Netz aus Drähten mit fester Maschenweite verstanden werden können. Zur Beschreibung kann ein Gitter aus Zylindern genutzt werden.

Das Modell wird aus Zylindern mit einem Durchmesser von $76\ \mu\text{m}$ erstellt, die dem Drahtdurchmesser des realen Netzes angepasst sind. Die charakteristische Größe von Webnetzkatalysatoren stellt die Maschendichte dar. Diese beträgt für die hier genutzten Standardnetze 1024 Maschen pro Quadratzentimeter ($1024\ \text{cm}^{-2}$). Hieraus resultiert die Geometrie einer Masche für die Simulation, die in Abbildung 5.2 dargestellt ist. Die Zylinder durchdringen sich an den Kreuzungspunkten. Dies ist notwendig, um in der Simulation die Wärmeleitung über das Netz abbilden zu können.

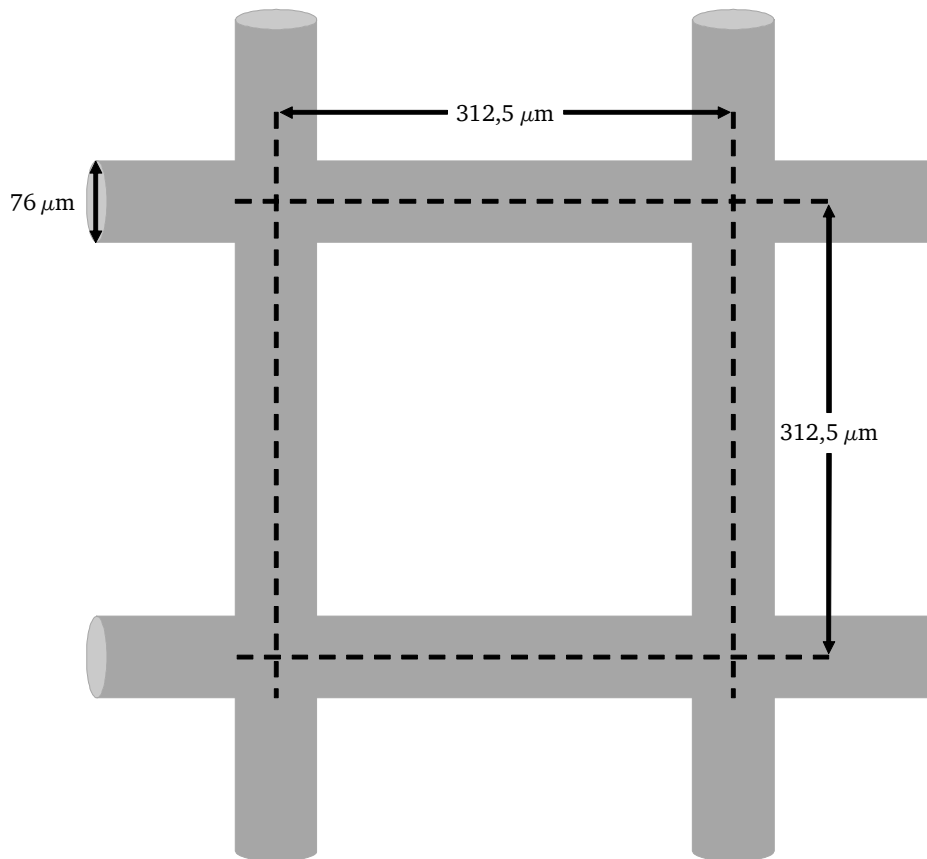


Abbildung 5.2: Geometrie einer Masche in der CFD-Simulation eines Webnetzkatalsators mit einer Maschendichte von 1024 cm^{-2} .

Die große Zahl an Maschen führt zu einer großen Zahl an Elementen für die FVM. Zur Reduktion der Knoten wird auf die Einlauf- und Auslaufstrecke in diesen Simulationen verzichtet. Das Reaktormodell besteht somit lediglich aus dem Katalysator und dem *Heater*. Außerdem kann eine weitere Reduktion durch Nutzung der Symmetrie erreicht werden. Im Falle der Einzelnetzmodelle wird die Geometrie halbiert. Abbildung 5.3 zeigt die Einzelnetzmodelle für den 10 bzw. den 30 mm Reaktor.

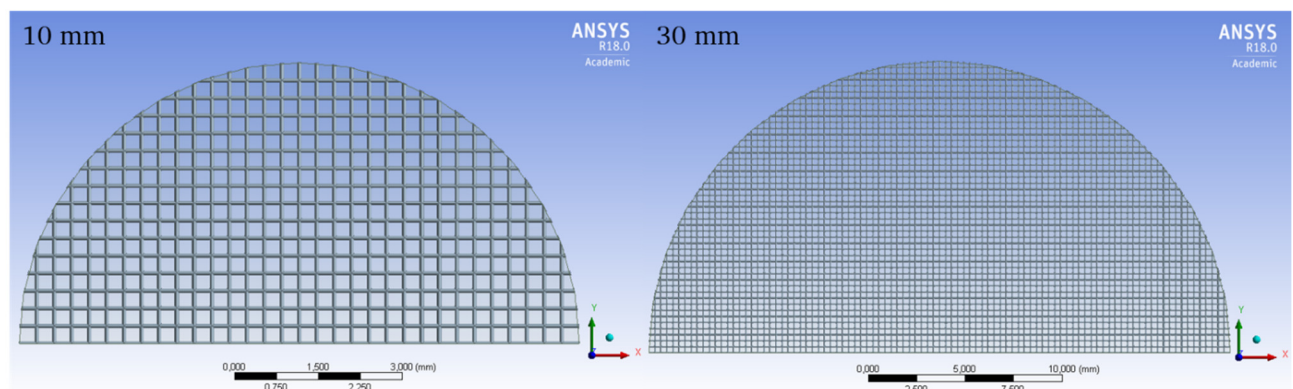


Abbildung 5.3: Einzelnetzmodelle des 10 mm (li.) und des 30 mm Reaktors (re.) für die CFD-Simulation.

Das Einzelnetzmodell dient der Untersuchung von Wärmeübergangsphänomenen und Temperaturverteilungen auf dem ersten Netz eines Netzpaketes. Für den Vergleich der Resultate ganzer Netzpakete aus dem Laborreaktor werden Modelle mit acht Netzen betrachtet. Die verschiedenen Modelle unterscheiden sich in der Anordnung der Netze. So kann der Einfluss der möglichen Netzorientierungen in einem Paket untersucht werden. Dazu werden zwei idealisierte Fälle betrachtet:

- *Row*: Alle Netze stehen in Reihe hintereinander.
- *All45*: Die Anordnung entspricht der *Row*-Anordnung, jedoch ist jedes Netz um 45° zum Vorherigen verdreht.

Der Abstand zwischen zwei Netzebenen (von Rückseite der Vorderen zur Vorderseite der Folgenden) beträgt jeweils $76\text{ }\mu\text{m}$ und entspricht damit dem des Drahtdurchmessers. Somit ist eine Wärmeleitung zwischen den Netzebenen im Modell nicht berücksichtigt. Grund für diese Einschränkung bzw. Vereinfachung ist der Mehrrechenaufwand für Berührungspunkte zwischen zwei Netzebenen. Diese führen zu einer großen, zusätzlichen Anzahl von Elementen und Knoten im *Meshing* im Umfeld jedes Kontaktpunktes, um die Fluidodynamik um diesen herum beschreiben zu können.

In den Netzpaketmodellen werden erweiterte Symmetrien genutzt, sodass nur ein Viertel des Reaktors simuliert werden muss. Abbildung 5.4 zeigt die verschiedenen Anordnungen von vorne im Vergleich.

Die Unterschiede der verschiedenen Modelle liegen in den Strömungsschatten, die aus den verschiedenen Anordnungen folgen. Abbildung 5.4 zeigt, dass die *Row*-Anordnung die meisten Strömungsschatten bildet, da die nachfolgenden Drähte sich direkt hinter dem jeweiligen vorherigen befinden. Im *All45*-Fall kommt eine Drehung der Netzanordnung hinzu, die zu mehr Strömungsschatten führen soll.

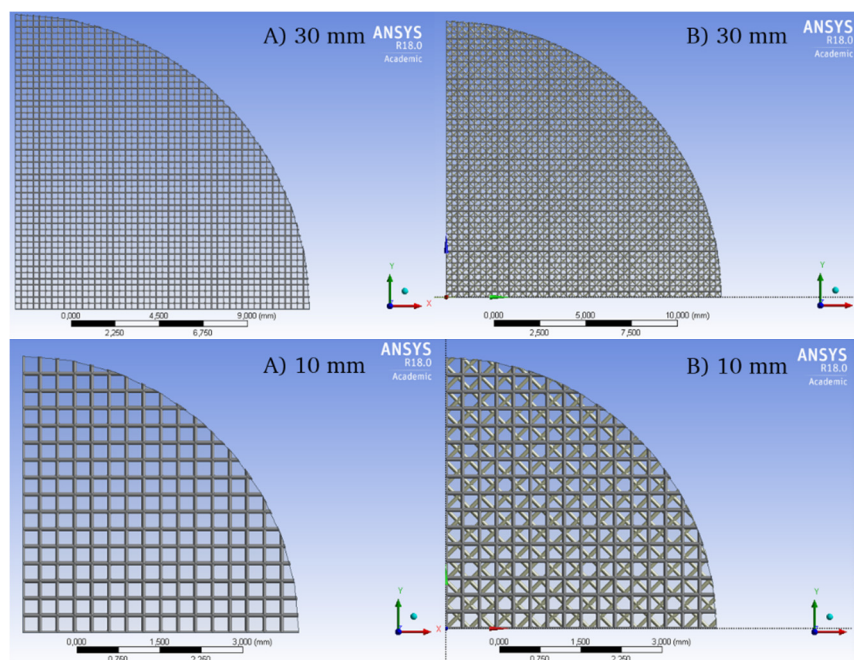


Abbildung 5.4: Netzpaketmodelle des 10 mm (unten) und des 30 mm Reaktors (oben) für die CFD-Simulation. A) *Row* B) *All45*.

Das finale *Meshing* wurde nach Erstellung eines einfachen Tetraeder-Meshs mit Hilfe der *Ansys Workbench* durch eine Umwandlung in ein Polyeder-Mesh in *Ansys Fluent* durchgeführt. Tabelle 5.5 zeigt die erhaltenen Knoten und Elementzahlen für die einzelnen Modelle im 10 bzw. 30 mm Reaktor.

Tabelle 5.5: Zahl der Elemente und Knoten für die Netzmodelle in der CFD-Simulation für den 10 und den 30 mm Reaktor.

Modell	Größe	Wert	
		10 mm Reaktor	30 mm Reaktor
1_Netz	Knoten	13.834.738	106.287.360
	Elemente	6.702.841	51.843.283
Row	Knoten	8.185.919	367.653.471
	Elemente	34.299.403	162.390.031
All45	Knoten	66.798.069	369.003.225
	Elemente	27.653.658	162.357.614

Die CAD-Modellerstellung, sowie die Generierung des Tetraeder-Meshs für die Netzmodelle erfolgt auf dem institutseigenen Rechner 2. Die Umwandlung in ein Polyeder-Mesh sowie die Simulation erfolgen wegen der Größe der Netze auf den MEM-Sektionen des HLR.

5.4.2. 30 mm Pt-Vollkatalysator

Die in Kapitel 4.5.2. vorgestellten Pt-Vollkatalysatoren sind Modelle für einfache Geometrien, deren Fluidodynamik verhältnismäßig einfach berechnet werden kann. Die Geometrien können als reaktive Rohre verstanden werden, ähnlich einem Rohrbündelreaktor, bei dem die Reaktionen an der Wandung ablaufen. Erste Ergebnisse dieser Geometrien aus der CFD-Simulation und aus dem Laborreaktor wurden in [Heb2016] gezeigt. Für die hier verwendeten Rechnungen wurden die Modelle vereinfacht. Dabei wurde z.B. der Heizmantel des experimentellen Aufbaus durch eine Randbedingung nachgebildet. Dadurch wird die Wärmeleitung über die Reaktorwand nicht explizit über diskretisierte Volumina simuliert, sondern durch die Randbedingung dargestellt. Auf die Nutzung von Symmetrien wurde für die Vollkatalysatormodelle verzichtet. Abbildung 5.5 zeigt die Modelle der drei Pt-Vollkatalysatoren.

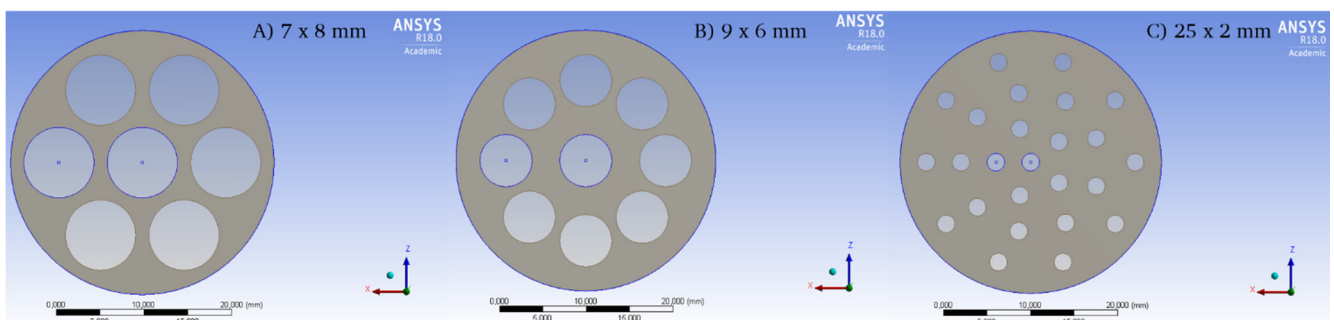


Abbildung 5.5: Vollkatalysatormodelle des 30 mm Reaktors für die CFD-Simulation. A) 7x8 mm B) 9x6 mm C) 25x2 mm

Für die Modelle wird zunächst ein einfaches, Tetraeder-Mesh mit Hilfe von *Ansyes Workbench* erstellt. Dieses wird anschließend mittels *Ansyes Fluent* in ein Polyeder-Mesh umgewandelt. Tabelle 5.6 zeigt die dadurch erhaltenen Knoten- und Elementzahlen.

Im Gegensatz zu den Netzmodellen wird für die Vollkatalysatoren ein Turbulenzmodell gewählt, da das laminare Modell nicht konvergierte. Ein möglicher Grund sind Wirbel, die sich an Ausgängen der Bohrungen bilden. Das Fluid wird durch den geringen Bohrungsquerschnitt und die Reaktionswärme in den Bohrungen beschleunigt, was zu einer hohen Austrittsgeschwindigkeit führt. An den Ausgängen

verteilt sich diese kinetische Energie in den Raum, was zu Wirbeln führen kann und die Anwendung eines laminaren Modells unmöglich macht.

Tabelle 5.6: Zahl der Elemente und Knoten für die Vollkatalysatoren in der CFD-Simulation für den 30 mm Reaktor.

Modell	Größe	Wert
7x8 mm	Knoten	8.002.071
	Elemente	2.659.476
9x6 mm	Knoten	9.315.072
	Elemente	3.100.312
25x2 mm	Knoten	15.770.677
	Elemente	6.225.416

Aus diesem Grund wird in der Simulation ein Standard k - ϵ -Modell verwendet. Bei diesem werden die beiden zusätzlichen Variablen k und ϵ in das Modell eingeführt, wobei k die turbulente, kinetische Energie und $\epsilon_{Turbulenz}$ die Dissipationsrate dieser Energie beschreibt. Das von Launder und Spalding eingeführte semiempirische Modell ist heute weitverbreitet und ein Standard in der Simulation von turbulenten Vorgängen [Ans2017, Lau1972].

Für die Vollkatalysatormodelle erfolgen alle Schritte auf dem institutseigenen Rechner 1.

6. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten an der Versuchsanlage sind nach den Ausbaustufen aus Kapitel 4. sortiert dargestellt, um eine Zuordnung zu den verschiedenen Versuchsbedingungen und Analysemethoden zu ermöglichen. Die Auswertung erfolgt zumeist anhand von Umsätzen und Selektivitäten zu bestimmten Versuchszeitpunkten, bei denen ein stationärer Zustand erreicht wurde. Die Rohdaten der experimentellen Ergebnisse (gemessene Volumenanteile, Temperaturen vor und nach dem Katalysator sowie berechnete Umsätze und Selektivitäten jeweils gegen die Versuchsdauer) sind dem Anhang zu entnehmen.

Für die Diskussion der Ergebnisse wird die adiabatische Reaktionstemperatur als Vergleich genutzt. Die Berechnung und die getroffenen Annahmen sind ebenfalls im Anhang dargestellt.

Es folgen die Ergebnisse der CFD-Simulationen mit implementierter Oberflächenkinetik für Netzkatalysatoren. Hierbei werden zunächst Unterschiede zwischen dem 10 und dem 30 mm Reaktor anhand eines Ein-Netz-Modells diskutiert. Anschließend wird der Einfluss der Ausrichtung der Netzebenen in der Simulation von Mehrnetzmodellen gezeigt und die daraus erhaltenen Ergebnisse mit den realen verglichen.

Anschließend werden die Ergebnisse der CFD-Simulationen und der Experimente mit Modellkatalysatoren vorgestellt.

Entscheidend für die vorgestellten Ergebnisse und für die weitere Arbeit über die katalytische Ammoniakoxidation ist die hier eingeführte Prozessanalytik für industrielle Bedingungen. Aus diesem Grund werden die Vor- und Nachteile der beiden genutzten Methoden diskutiert und bewertet.

6.1. Experimentelle Ergebnisse Ausbaustufe 1

Die Ergebnisse der Ausbaustufe 1 wurden mittels FTIR-Spektroskopie ermittelt. Die weiteren Bedingungen dieser Ausbaustufe sind in Kapitel 4.6.1. beschrieben. Hauptaugenmerk bei den hier generierten Ergebnissen liegt auf der Vergleichbarkeit eines 10 mm Reaktors mit industriellen Reaktoren und der Einfluss von Feedgastemperatur und Heizmanteltemperatur auf die Reaktion. Außerdem dienen die Ergebnisse dem Vergleich zwischen den 10 und 30 mm Reaktoren.

Abbildung 6.1 zeigt ein Schema der Anlagenkonfiguration in Ausbaustufe 1.

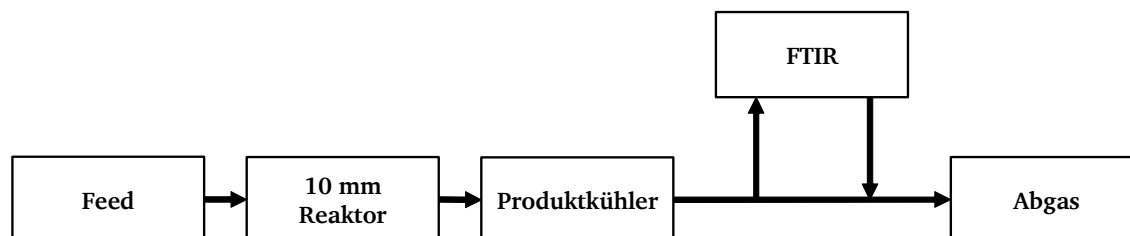


Abbildung 6.1: Schema der Anlagenkonfiguration in Ausbaustufe 1.

In Tabelle 6.1 sind Parameter (Oberflächen zu Volumenverhältnis, Strömungsgeschwindigkeit, Verweilzeit und variierte Parameter) dieser Ausbaustufe gezeigt. Das Oberflächen zu Volumenverhältnis (A_{Rohr} / V_{Rohr}) und die Verweilzeit $\tau(u)$ beziehen sich auf das Reaktorrohr im Bereich des Heizmantels ($l = 8 \text{ cm}$), da in diesem Bereich die höchsten Temperaturen erreicht werden. Somit ist hier der Wärmeverlust über die Rohraußenfläche am größten und die Verweilzeit kann - z. B. wenn Gasphasenreaktionen angenommen werden - einen Einfluss auf die

Selektivitäten haben. Die Strömungsgeschwindigkeiten berechnen sich aus der Feedgastemperatur ($T_{Feed} = 250^{\circ}\text{C}$), dem Volumenstrom und dem Reaktordurchmesser, wie in Gleichung 5.12 (Kapitel 5.3.) beschrieben.

Tabelle 6.1: Fixe und variierte Parameter der Ausbaustufe 1.

Parameter	Wert / Bereich
Reaktor-ID /mm	10
A_{Rohr} / V_{Rohr} / mm^{-1}	0,40
$u(250^{\circ}\text{C})$ / m s^{-1}	7,2
$\tau(u)$ /ms	11
Variierte / untersuchte Parameter	<ul style="list-style-type: none"> • T_{Mantel} (450 - 700 $^{\circ}\text{C}$) • T_{Feed} (150 - 350 $^{\circ}\text{C}$)

Vor der Diskussion der beiden Einflussfaktoren wird der allgemeine Verlauf einer typischen Reaktion für diese Ausbaustufe anhand von Versuch A1-4 diskutiert. Dieser Versuch wurde unter den Standardbedingungen dieser Ausbaustufe ($T_{Mantel} = 700^{\circ}\text{C}$ und $T_{Feed} = 250^{\circ}\text{C}$), die auch als Referenz für andere Arbeiten [Gei2015, Fri2015] genutzt wurden, durchgeführt. Abbildung 6.2 zeigt den Temperaturverlauf je 1 cm vor und nach dem Katalysatorpaket (TIR40 und TIR50 im Fließbild Abbildung 9.1) und die mittels FTIR gemessenen Volumenanteile ab dem Zeitpunkt der Zündung.

Es ist zu erkennen, dass die Temperatur nach dem Katalysatorpaket bei der Zündung durch die schlagartige Zugabe von Ammoniak kurzzeitig auf über 1000°C ansteigt und sich dann auf einem konstanten Temperaturniveau bei ca. 900°C einpendelt. Die Temperatur vor dem Katalysator steigt nach Zündung auch an, jedoch deutlich langsamer. Grund hierfür ist die Manteltemperatur, die nach erfolgter Zündung von 450 auf 700°C erhöht wird. Der verwendete Heizmantel beeinflusst auf Grund seiner Länge somit auch die Temperatur des Mediums vor dem Katalysator.

Die Volumenanteile der gemessenen Komponenten erreichen unmittelbar nach Zündung ein nahezu konstantes Niveau. Veränderungen im Volumenanteil von NO_2 sind der manuellen Druckregulierung zuzuschreiben, da die Reaktion von NO zu NO_2 drucksensitiv ist.

Geringe Änderungen sind auch bei den Volumenanteilen von NH_3 , N_2O und NO zu erkennen. Diese sind z. T. auch durch manuelle Druckregulierung bedingt. Dies ist an einer zeitgleichen Änderung der Volumenanteile von NO und NO_2 zu erkennen. Die kontinuierliche Abnahme von NH_3 , N_2O und die Zunahme von NO deuten jedoch auf einen Aktivierungseffekt des Katalysators über den Versuchszeitraum hin.

Für den Vergleich der Einflussfaktoren werden auf Grund dieser Aktivierungsvorgänge Ergebnisse eines späten Versuchszeitpunktes (nach 4 h) herangezogen. Es werden je elf Werte (je fünf Werte vor und nach sowie der Wert bei exakt 4 h) gemittelt. Dies entspricht einen Zeitraum von 110 s.

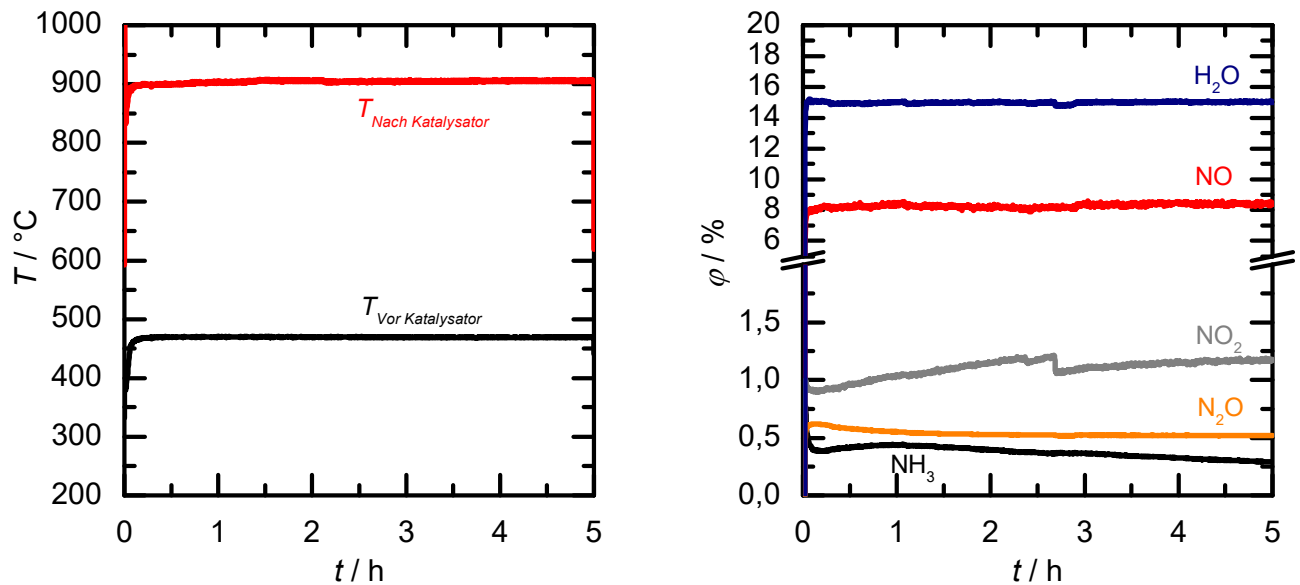


Abbildung 6.2: Beispielhafter Verlauf eines Versuchs der Ausbaustufe 1 anhand von Versuch A1-4. Links: Temperatur vor und nach dem Katalysatorpaket. Rechts: Gemessene Verläufe der Volumenanteile.

Wie bereits in Kapitel 4. diskutiert, ist die Bestimmung von N_2 mittels FTIR-Spektroskopie nicht möglich. Die Berechnung der N_2 -Selektivität erfolgt deshalb durch Bilanzierung (s. Kapitel 4.8.). Für alle hier gezeigten Versuche konnte kein Stickstoff aus der Reaktion gemessen bzw. berechnet werden. Aus diesem Grund wird für die Ausbaustufe 1 die N_2 -Selektivität vernachlässigt. In industriellen Anlagen ist Stickstoff das Hauptnebenprodukt der Salpetersäureherstellung gefolgt von N_2O . Mögliche Gründe für diese Abweichung zwischen Laboranlage und industrieller Anlage werden im Kapitel 6.9. diskutiert.

6.1.1. Einfluss der Manteltemperatur

Der Einfluss der Heizmanteltemperatur T_{Mantel} (TIRC60 im Fließbild Abbildung 9.1) wurde im Bereich von 400 bis 700 $^\circ\text{C}$ (Versuche A1-1 bis A1-4) untersucht. Bei jedem Versuch kam ein neues Netzpaket aus acht Webnetzen (Typ: Web-90/10-76) zur Anwendung. Die weiteren Versuchsparameter sind der Tabelle 9.3 im Anhang zu entnehmen.

Abbildung 6.3 zeigt den Verlauf der Temperatur nach dem Katalysatorpaket sowie Umsatz und Selektivitäten jeweils gegen die gemessene Manteltemperatur T_{Mantel} aufgetragen. Für die Auftragung wurde die gemessene Temperatur und nicht der Sollwert der Temperatur genutzt, da sich beim Versuch mit $T_{\text{Mantel}} = 400 \text{ } ^\circ\text{C}$ durch den exothermen Reaktionsverlauf eine höhere Temperatur im Mantel einstellte. In Tabelle 6.2 sind die erhaltenen Werte nach 4 h Reaktionszeit dargestellt.

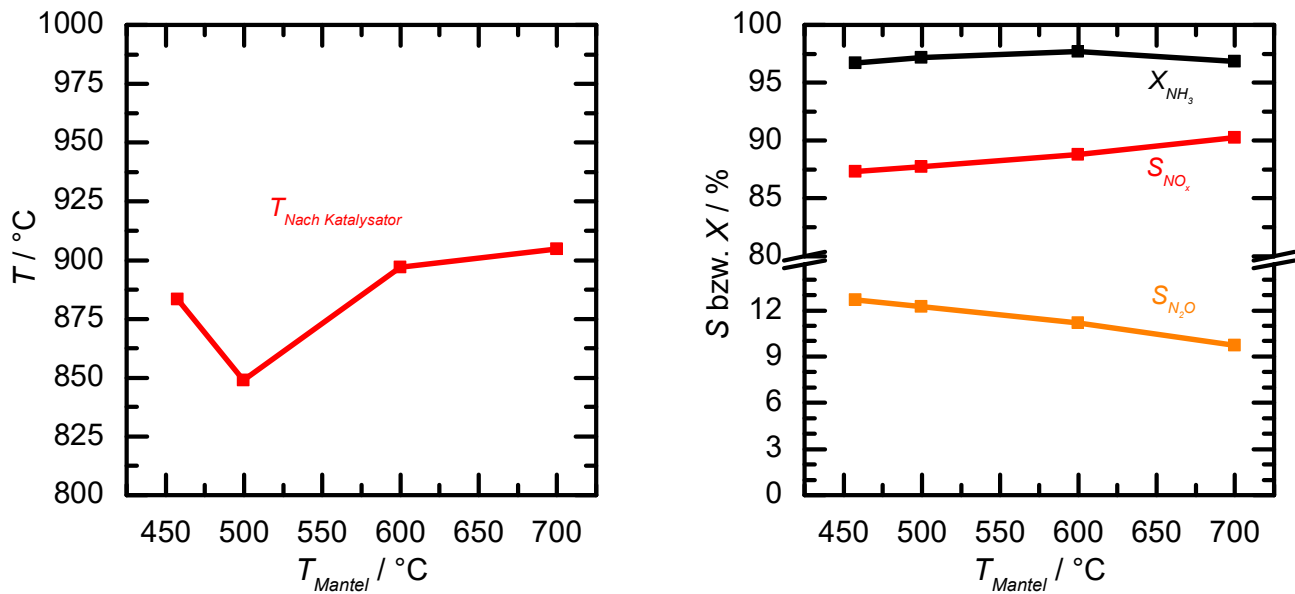


Abbildung 6.3: Einfluss der Manteltemperatur T_{Mantel} auf die Temperatur nach dem Katalysatorpaket (links) und den NH_3 -Umsatz bzw. die Selektivitäten (rechts) jeweils nach 4 h Reaktionszeit.

Tabelle 6.2: Einfluss der Manteltemperatur T_{Mantel} auf verschiedene Reaktionsparameter nach 4 h Reaktionszeit.

Versuch	$T_{\text{Mantel}}^{\text{Soll}}$ / °C	$T_{\text{Mantel}}^{\text{Ist}}$ / °C	$T_{\text{Nach Katalysator}}$ / °C	X_{NH_3} / %	S_{NO_x} / %	$S_{\text{N}_2\text{O}}$ / %
A1-1	400	458	883	96,7	87,3	12,7
A1-2	500	500	849	97,2	87,7	12,3
A1-3	600	600	897	97,7	88,8	11,2
A1-4	700	700	905	96,9	90,3	9,7

Abbildung 6.3 und Tabelle 6.2 zeigen, dass die Selektivitäten von NO_x und N_2O direkt mit der Heizmanteltemperatur zusammenhängen. Mit zunehmender Heizmanteltemperatur sinkt die Selektivität zu N_2O , wie es aus der Thermodynamik der Reaktion zu erwarten ist. Die Abhängigkeit ist ein Indiz für einen Wärmeverlust über die Reaktorwand, dem durch die Mantelbeheizung entgegengewirkt wird. Dieser Einfluss ist großtechnisch auf Grund der großen Reaktordurchmesser und der daraus resultierenden adiabatischen Betriebsweise nicht in diesem Maße zu beobachten. Die berechnete adiabatische Temperatur für diese Bedingungen (bei Vollumsatz) liegt bei 963 °C und somit noch deutlich über den gemessenen Temperaturen hinter dem Katalysator. Die mit der Manteltemperatur steigende Temperatur hinter dem Katalysator zeigt, dass die Reduktion des Wärmeverlusts zu höheren Temperaturen führt, jedoch die adiabatische Temperatur nicht erreicht werden kann.

Der Umsatz an Ammoniak wird hingegen nicht signifikant beeinflusst. Die Unterschiede liegen im Bereich der Messgenauigkeit und es kann von nahezu Vollumsatz ausgegangen werden.

Die gemessene Temperatur nach dem Katalysatorpaket für eine Manteltemperatur von 500 °C entspricht nicht der erwarteten Steigerung gegenüber $T_{\text{Mantel}} = 450$ °C. An dieser Stelle liegt vermutlich ein Messfehler (z. B. inkorrekte Lage des Thermoelements) vor. Eine Wiederholung des Versuchs wurde nicht durchgeführt.

6.1.2. Einfluss der Feedgastemperatur

Der Einfluss der Feedgastemperatur T_{Feed} (TIRC30 im Fließbild Abbildung 9.1) wurde im Bereich von 150 bis 350 °C (Versuche A1-5 bis A1-8) untersucht. Es wurde ein Netzpaket aus acht Webnetzen (Typ: Web-90/10-76) für alle vier Versuche genutzt ohne eine Öffnung des Reaktors zwischen den Einzelversuchen durchzuführen. Die weiteren Versuchsparameter sind der Tabelle 9.3 im Anhang zu entnehmen.

Abbildung 6.4 zeigt die Temperaturen 1 cm nach dem Katalysatorpaket und den Ammoniak-Umsatz bzw. die Selektivitäten jeweils gegen die Feedgastemperatur aufgetragen. Die zugehörigen Werte der einzelnen Versuche sind Tabelle 6.3 zu entnehmen.

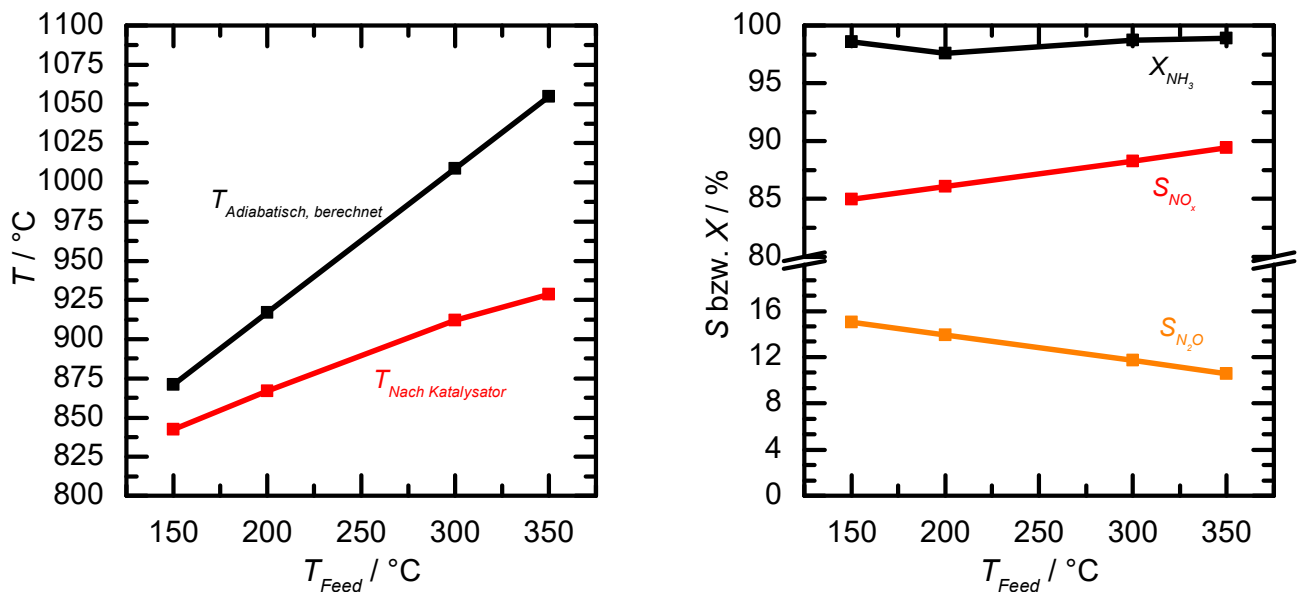


Abbildung 6.4: Einfluss der der Feedgastemperatur T_{Feed} auf die Temperatur nach dem Katalysatorpaket (links) und den NH_3 -Umsatz bzw. die Selektivitäten (rechts) jeweils nach 4 h Reaktionszeit.

Tabelle 6.3: Einfluss der Feedgastemperatur T_{Feed} auf verschiedene Reaktionsparameter nach 4 h Reaktionszeit.

Versuch	T_{Feed} / °C	$T_{Nach Katalysator}$ / °C	$T_{Adiabatisch, berechnet}$ / °C	X_{NH_3} / %	S_{NO_x} / %	S_{N_2O} / %
A1-5	150	842	871	98,6	85,0	15,0
A1-6	200	867	917	97,6	86,0	14,0
A1-7	300	912	1009	98,8	88,3	11,7
A1-8	350	929	1055	98,9	89,4	10,6

Mit zunehmender T_{Feed} nimmt die N_2O -Selektivität ab bzw. die NO -Selektivität zu (Abbildung 6.4). Nahezu unabhängig von T_{Feed} ist der Umsatz an Ammoniak. Der Vergleich mit den berechneten adiabatischen Temperaturen für die gemessenen Umsätze zeigt, dass mit zunehmender Feedgastemperatur eine größere Abweichung von der adiabatischen Temperatur gegeben ist. Die Zunahme ist deutlich geringer als die Steigung der adiabatischen Temperatur. Eine Erhöhung der T_{Feed} führt also nicht zu einem verbesserten adiabatischen Verhalten, zeigt jedoch bessere N_2O -Selektivitäten. Die Erhöhung führt zu einem geringeren Temperaturunterschied zwischen Gasstrom und Netz. Dadurch ist der konvektive Austrag von Wärme vom Netz in den Gasstrom reduziert, was zu einer höheren Netztemperatur und somit zu einer geringeren N_2O -Selektivität führen kann.

Bei Betrachtung der Temperatur nach dem Katalysatorpaket zeigt sich eine lineare Abhängigkeit von der Feedgastemperatur.

6.1.3. Zusammenfassende Betrachtung Ausbaustufe 1

Die beiden betrachteten Parameter Heizmanteltemperatur und Feedgastemperatur haben gezeigt, dass die Reaktionen im 10 mm Reaktor noch stark vom Wärmetransport über die Reaktorwand abhängen. Grund hierfür ist eine nicht adiabatische Reaktionsführung bedingt durch den Wärmeverlust. Dieser kann über die Reaktorwandung (ungünstiges Oberflächen zu Volumenverhältnis) oder die hohen Strömungsgeschwindigkeiten ($7,17 \text{ m s}^{-1}$, s. Kapitel 5.3) und die damit verbundene Konvektion erfolgen. Dafür spricht auch die, verglichen mit industriellen Reaktoren, hohe Lachgasselektivität. Moderne Anlagen in Europa produzieren zwischen 300 und 3500 ppm (L L^{-1}) N_2O [Eur2007]. Bei einem angenommenen Ammoniakanteil von 10 % (L L^{-1}) im Feed und Vollumsatz bedeutet das eine Selektivität von etwa 0,3 bis 3,5 %. Für den 10 mm Reaktor beträgt der geringste gemessene Wert für die N_2O -Selektivität 9,7 % (Versuch A1-4) und liegt damit mindestens um Faktor drei höher.

Die Vergleichbarkeit von Messergebnissen aus dem 10 mm Reaktor mit industriellen Anlagen ist unter diesen Bedingungen nicht gegeben. Eine Optimierung des Oberflächen zu Volumenverhältnisses durch einen größeren Reaktordurchmesser ist die logische Konsequenz. Dadurch soll ein Betriebszustand erreicht werden, der näher an der adiabatischen Fahrweise liegt. Zugleich folgt dadurch eine geringere Gasgeschwindigkeit, die zusätzlich den Wärmeverlust durch Konvektion reduziert.

Zusammenfassend sind die Nachteile dieser Ausbaustufe:

- Ungünstiges Oberflächen zu Volumenverhältnis mit entsprechendem Wärmeverlust, das zu vermehrter N_2O -Bildung führt
- Vergleichsweise hohe Strömungsgeschwindigkeiten
- Vergleichbarkeit mit industriellen Anlagen ist nur bedingt möglich
- FTIR-Analytik lässt keine geschlossene Elementbilanz zu, da es N_2 und O_2 nicht detektieren kann.

6.2. Experimentelle Ergebnisse Ausbaustufe 2

Die Ergebnisse der Ausbaustufe 2 wurden mittels FTIR-Spektroskopie im 30 mm Reaktor erhalten. Die weiteren Bedingungen dieser Ausbaustufe sind in Kapitel 4.6.2. beschrieben. In dieser Stufe soll die Vergleichbarkeit eines 30 mm Reaktors mit industriellen Brennern untersucht werden. Dazu werden Strick und Webnetze verglichen sowie die Oberflächen der Netze mittels REM charakterisiert.

Abbildung 6.5 zeigt ein Schema der Anlagenkonfiguration in Ausbaustufe 2.

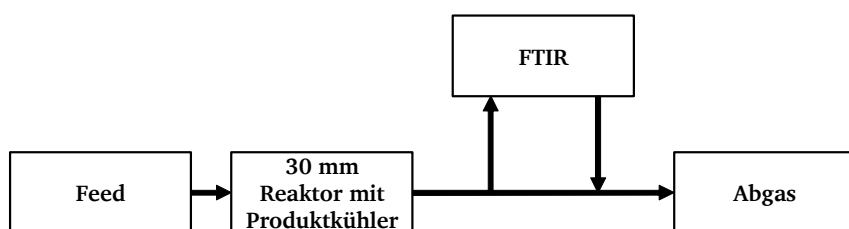


Abbildung 6.5: Schema der Anlagenkonfiguration in Ausbaustufe 2.

In Tabelle 6.4 sind die fixen und variierten Parameter der Ausbaustufe dargestellt.

Tabelle 6.4: Fixe und variierte Parameter der Ausbaustufe 2.

Parameter	Wert / Bereich
Reaktor-ID /mm	30
A_{Rohr} / V_{Rohr} / mm ⁻¹	0,13
$u(180\text{ °C})$ / m s ⁻¹	0,7
$\tau(u)$ /ms	114
Varierte / untersuchte Parameter	<ul style="list-style-type: none"> • Netzgeometrie und -legierung

Die Veränderungen im Aufbau der Anlage hin zu einem 30 mm Reaktor mit integrierter Produktkühlung und einem optimierten Reaktoroberflächen zu Volumenverhältnis haben eine geänderte Anfahrvorgang nötig gemacht (s. Kapitel 4.6.2. bzw. 4.7.). Die daraus resultierenden Veränderungen können anhand des allgemeinen Verlaufs der Temperaturen und Volumenanteilen für einen Versuch gezeigt werden. Hierfür wird Versuch A2-1 betrachtet, der bei $T_{Mantel} = 600\text{ °C}$ und $T_{Feed} = 180\text{ °C}$ (Standardbedingungen ab dieser Ausbaustufe) mit acht Webnetzen (Typ: Web-90/10-76) und einem Megapyr-Stütznetz durchgeführt wurde. Abbildung 6.6 zeigt den Temperaturverlauf je 1 cm vor und nach dem Katalysatorpaket (TIR40 und TIR50 im Fließbild Abbildung 9.2) und die mittels FTIR gemessenen Volumenanteile ab dem Zeitpunkt der Zündung.

Das geänderte Anfahrvorgang führt zu einem langsameren Temperaturanstieg hinter dem Katalysator und schont somit das Katalysatorpaket. Die Temperaturverläufe sind im Weiteren denen des 10 mm Reaktors ähnlich. Die geringere Manteltemperatur ($T_{Mantel} = 600\text{ °C}$ im 30 mm Reaktor im Vergleich zu $T_{Mantel} = 700\text{ °C}$ im 10 mm Reaktor) führt zu einer geringeren Temperatur hinter dem Katalysator im Vergleich zu den Versuchen im 10 mm Reaktor. Die Temperatur vor dem Katalysator steigt nach Zündung ebenfalls an. Gründe hierfür sind, wie bereits zuvor für den 10 mm Reaktor diskutiert, der Heizmantel bzw. der Wärmetransport über die Reaktorwand sowie die Wärmestrahlung der Netze.

Die Volumenanteile der gemessenen Medien erreichen schnell nach Zündung ein nahezu stationäres Niveau. Veränderungen im Volumenanteil von NO₂ (und damit zusammenhängend NO) sind, wie im 10 mm Reaktor, der manuellen Druckregulierung zuzuschreiben. Ein Aktivierungs-/Restrukturierungseffekt der Netze in Form abnehmender NH₃- bzw. N₂O-Volumenanteile und zunehmender NO-Volumenanteile ist auch in dieser Ausbaustufe zu erkennen.

Für den Vergleich der verschiedenen Netzgeometrien werden auf Grund dieser Aktivierungsvorgänge Ergebnisse eines späten Versuchszeitpunktes (nach 4 h) herangezogen. Es werden je elf Werte (je fünf Werte vor und nach sowie der Wert bei exakt 4 h) gemittelt. Dies entspricht einen Zeitraum von 110 s.

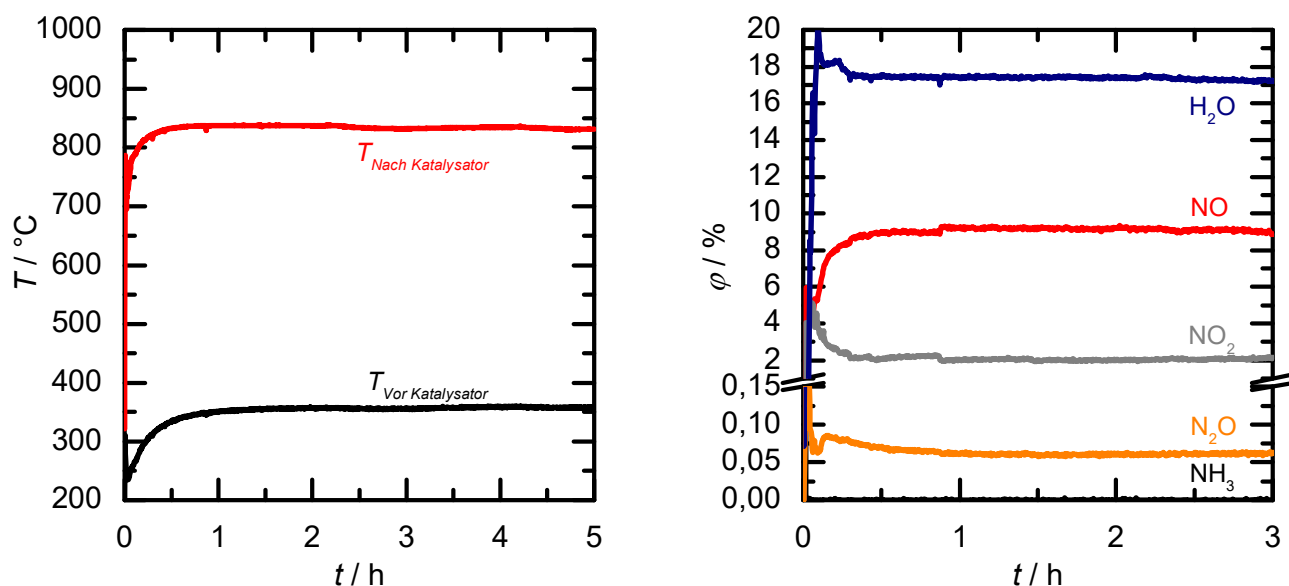


Abbildung 6.6: Beispielhafter Verlauf eines Versuchs der Ausbaustufe 2 anhand von Versuch A2-1. Links: Temperatur vor und nach dem Katalysatorpaket. Rechts: Gemessene Verläufe der Volumenanteile.

Auch in dieser Ausbaustufe konnte in keinem Versuch eine Selektivität hin zu Stickstoff beobachtet bzw. aus der Bilanzierung berechnet werden. Diese wird bei der Versuchsauswertung im Folgenden vernachlässigt. Dieser Sachverhalt wird in Kapitel 6.9. diskutiert.

6.2.1. Vergleich von Web- und Stricknetzen

Für den Vergleich von Web- mit industriell weit verbreiteten Stricknetzen wurden folgende drei Typen von Netzen verglichen (Details zu den Netzen: s. Kapitel 4.5.1.):

- Web-90/10-76 (Standardreferenz in dieser Arbeit)
- TypA-90/10-76
- TypA-95/5-76

Web-90/10-76 entspricht der Standardreferenz für alle Versuche in dieser Arbeit. Hauptgrund ist die einfache Geometrie, die im Folgenden für die CFD-Simulationen genutzt wird. Die beiden Stricknetze TypA-90/10-76 und TypA-95/5-76 finden in industriellen Anlagen Anwendung. Diese unterscheiden sich in ihrem Platin- bzw. Rhodiumanteil. Aus der industriellen Erfahrung ist zu erwarten, dass die Stricknetze eine verbesserte, also geringere, N_2O -Selektivität und somit eine größere NO -Selektivität im Vergleich zu Webnetzen aufweisen. Dies ist einer der Hauptgründe, weshalb Stricknetze inzwischen die vorher gängigen Webnetze in der Industrie völlig abgelöst haben (s. Kapitel 3.3.).

Die Versuche wurden alle bei $T_{\text{Mantel}} = 600\text{ }^\circ\text{C}$ und $T_{\text{Feed}} = 180\text{ }^\circ\text{C}$ über 5 h durchgeführt (weitere Bedingungen s. Tabelle 9.3 im Anhang). Tabelle 6.5 zeigt die Temperaturen 1 cm nach dem Katalysatorpaket und den Ammoniak-Umsatz und die Selektivitäten der verschiedenen Netztypen.

Die Temperatur nach dem Katalysatorpaket zeigt, dass die Netze kaum einen Einfluss auf die produzierte Wärmemenge haben. Die berechnete adiabatische Temperatur von $899\text{ }^\circ\text{C}$ bei Vollumsatz wird bei keinem der verwendeten Netze erreicht und ist somit auf Wärmetransportphänomene im Reaktor zurückzuführen. Geringe Unterschiede in den Temperaturen können durch unterschiedliche Selektivitätsmuster und damit unterschiedliche Reaktionspfade und Reaktionsenthalpien zu Stande kommen.

Tabelle 6.5: Einfluss von Katalysatorgeometrie und -zusammensetzung auf verschiedene Reaktionsparameter nach 4 h Reaktionszeit.

Versuch	Netz	$T_{\text{Nach Katalysator}}$ / °C	X_{NH_3} / %	S_{NO_x} / %	$S_{\text{N}_2\text{O}}$ / %
A2-1	Web-90/10-76	835	100	98,9	1,1
A2-2	TypA-90/10-76	828	100	97,7	2,3
A2-3	TypA-95/5-76	844	100	98,3	1,7

Die Ergebnisse zeigen für das Webnetz eine geringere N_2O -Selektivität als für beide Stricknetze mit unterschiedlichen Legierungen. Diese Beobachtung deckt sich mit Ergebnissen einer 13 tägigen Studie in einer Mitteldruck-Pilotanlage mit 100 mm Reaktordurchmesser [Bor2017]. Alle drei verwendeten Netze weisen die gleiche Netzoberfläche (s. Kapitel 4.5.1.) auf. Die Ergebnisse deuten also auf einen fluiddynamischen Effekt bzw. ein unterschiedliches Temperaturprofil bedingt durch die unterschiedliche Verknüpfungsart der Netze hin.

Deutlich wird außerdem, dass die Legierung einen messbaren Einfluss auf die Selektivität des Katalysators hat. In diesem Vergleich führte ein geringerer Anteil an Rhodium im Stricknetz zu einer geringeren N_2O -Selektivität. Dieser Befund widerspricht bisherigen Arbeiten [Han2005], wonach ein zunehmender Rhodiumanteil sich positiv auf die NO -Selektivität auswirkt. Allerdings wurden die Experimente in [Han2005] unter deutlich abweichenden Bedingungen durchgeführt. Dabei kamen elektrisch auf 900 °C geheizte Einzeldrähte mit einem Durchmesser von maximal 25 μm zum Einsatz. Diese wurden mit einer vergleichsweise geringen Strömungsgeschwindigkeit von 0,25 m s^{-1} bei Atmosphärendruck angeströmt [Han2005]. Durch den Einzeldraht wurde der Einfluss der Fluidynamik egalisiert.

Die Untersuchung des Einflusses der Katalysatorgeometrie und der Legierung haben zwei bislang nicht erwartete Ergebnisse gezeigt:

- Ein reines TypA-Stricknetzpaket zeigt eine höhere N_2O -Selektivität als ein flächen- und legierungsgleiches Webnetzpaket.
- Ein höherer Rhodiumanteil in einem TypA-Stricknetz führt zu einer höheren N_2O -Selektivität.

Beide Befunde sind in folgenden Arbeiten weiter zu untersuchen. Zudem müssen Langzeiteffekte berücksichtigt werden. Diese können dazu führen, dass Stricknetze bzw. höhere Rhodiumanteile auf der kurzen Zeitachse von 5 h (bzw. 13 Tagen) eine schlechtere Selektivität im Vergleich zu Webnetzen aufweisen. Über die Dauer einer industriellen Kampagne (in der Regel 180 d) können diese wiederum auf die Gesamtdauer betrachtet überlegen sein. Insbesondere eine unterschiedlich ausgeprägte Oberflächenrestrukturierung z. B. durch unterschiedliche Temperaturprofile kann zu solchen zeitlichen Einflüssen führen. So ist ein größerer Edelmetallaustrag aus den Webnetzen im Vergleich zu den Stricknetzen denkbar, was zu einem ungünstigeren Selektivitätsverhalten - auf die Gesamtkampagne betrachtet - führen kann.

6.2.2. REM-Untersuchung von Web- und Stricknetzen

Industriell genutzte Netze zeigen Oberflächenrestrukturierungen, die zum Aufwachsen von sog. *cauliflower*-Strukturen führen. Allerdings konnten diese nicht oder nicht in der Ausprägung in bisherigen Laborapparaturen beobachtet werden, da diese nicht unter industriellen Bedingungen

betrieben wurden (s. Kapitel 3.3. und 3.5.3.). Für die Vergleichbarkeit mit industriellen Anlagen ist demnach der Nachweis von Oberflächenrestrukturierungen ein Kriterium.

Hierfür wurden das Webnetz (Web-90/10-76) aus Versuch A2-1, das Stricknetz (TypA-90/10-76) aus Versuch A2-2 und das Stricknetz (TypA-95/5-76) aus Versuch A2-3 mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Dabei wurden jeweils die erste und die vierte Netzlage betrachtet.

Abbildung 6.7 zeigt Aufnahmen der jeweils ersten Netzlage der drei verwendeten Netze im Überblick. In Abbildung 6.8 sind Vergrößerungen der Aufnahmen von Knotenpunkten der Netze dargestellt.

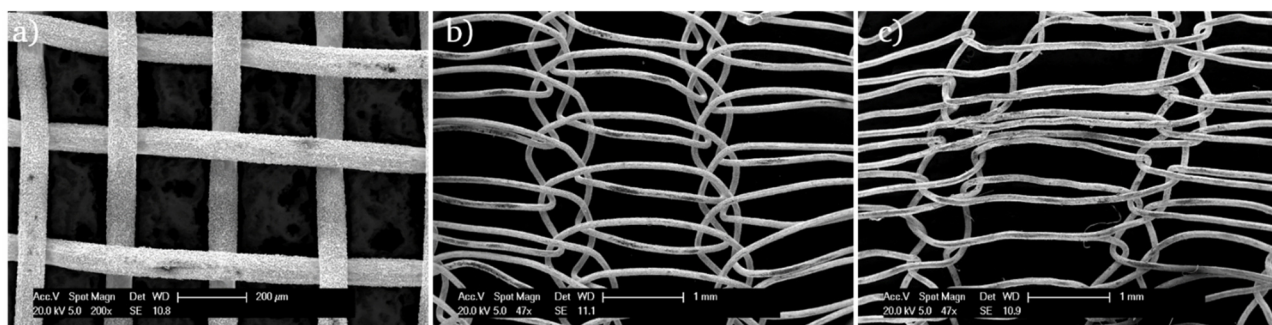


Abbildung 6.7: REM-Aufnahmen (Überblick) der ersten Netzlage der Netze aus den Versuchen A2-1 (a), A2-2 (b) und A2-3 (c) nach jeweils 5 h Reaktionszeit im 30 mm Reaktor.

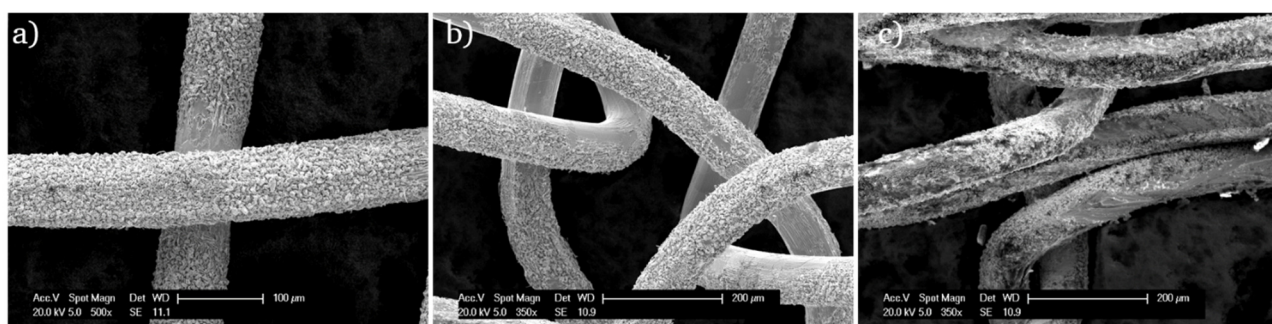


Abbildung 6.8: REM-Aufnahmen (Detail Knoten) der ersten Netzlage der Netze aus den Versuchen A2-1 (a), A2-2 (b) und A2-3 (c) nach jeweils 5 h Reaktionszeit im 30 mm Reaktor.

Die Aufnahmen der ersten Netzlage zeigen die bekannten *cauliflower*-Strukturen, die von industriellen, eingefahrenen Katalysatoren bekannt sind. Die z. T. inhomogenen Maschengrößen sind auf den Trennvorgang des Netzpakets und das Aufbringen auf den Probenträger zurückzuführen. Zudem sind in der Abbildung des Webnetzes Webfehler zu erkennen, die produktionsbedingt, statistisch über das Netz verteilt sind. In der Detailaufnahme Abb. 6.9 wird außerdem deutlich, dass die Oberflächenstrukturen nur durch direkten Kontakt mit Reaktionsgas entstehen. Durch die Probenvorbereitung wurden hierbei die Drähte leicht verschoben, wodurch nicht veränderte, glatte Drahtareale erkennbar sind. Diese waren durch Drahtkreuzungen zum Zeitpunkt des Versuchs nicht für Reaktionsgas zugänglich.

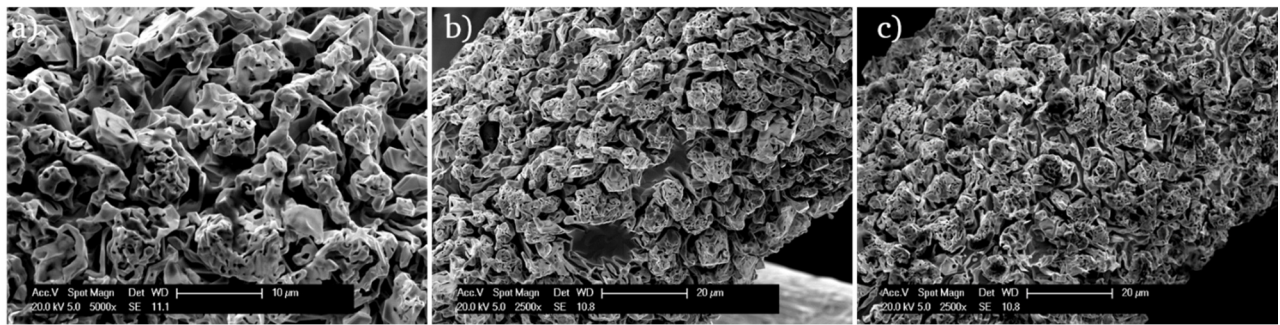


Abbildung 6.9: REM-Aufnahmen (Detail Drahtoberfläche) der ersten Netzlage der Netze aus den Versuchen A2-1 (a), A2-2 (b) und A2-3 (c) nach jeweils 5 h Reaktionszeit im 30 mm Reaktor.

Diese Detailaufnahmen zeigen die bekannte Struktur mit einem verhältnismäßig wuchtigem Kopf und dünneren Stielen (vgl. Abbildung 3.18 in Kapitel 3.5.3.). Ein quantitativer bzw. qualitativer Unterschied zwischen den verschiedenen Netzgeometrien und Legierungen lässt sich an dieser Stelle nicht ableiten.

Abbildung 6.10 zeigt eine Überblicksansicht über die vierte Netzlage der Pakete und Abbildung 6.11 die Detailansicht von jeweils einem Knotenpunkt.

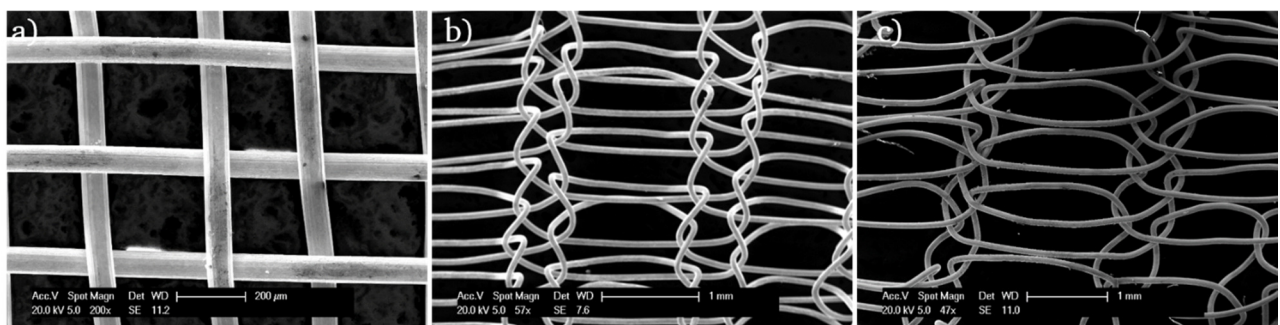


Abbildung 6.10: REM-Aufnahmen (Überblick) der vierten Netzlage der Netze aus den Versuchen A2-1 (a), A2-2 (b) und A2-3 (c) nach jeweils 5 h Reaktionszeit im 30 mm Reaktor.

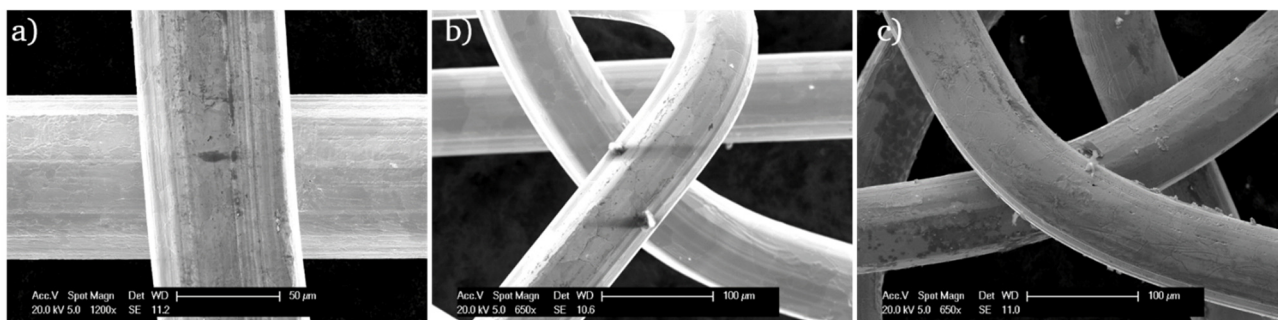


Abbildung 6.11: REM-Aufnahmen (Detail Knoten) der vierten Netzlage der Netze aus den Versuchen A2-1 (a), A2-2 (b) und A2-3 (c) nach jeweils 5 h Reaktionszeit im 30 mm Reaktor.

Im Gegensatz zur ersten Netzlage sind in der vierten Netzlage keinerlei *cauliflower*-Strukturen zu erkennen. Dies spricht dafür, dass die Umstrukturierung erst nach einer längeren Reaktionszeit in den tiefergelegenen Netzebenen einsetzt. Diese Beobachtung deckt sich mit den industriellen, wo die Netzpakete von der ersten zur letzten Netzlage weniger zersetzt werden. Die Detailabbildung zeigt außerdem Riefen und kleinere Oberflächenveränderungen, die vermutlich produktionsbedingt sind.

Abbildung 6.12 zeigt eine Detailaufnahme der Drahtoberfläche aller drei Netze aus der vierten Netzlage.

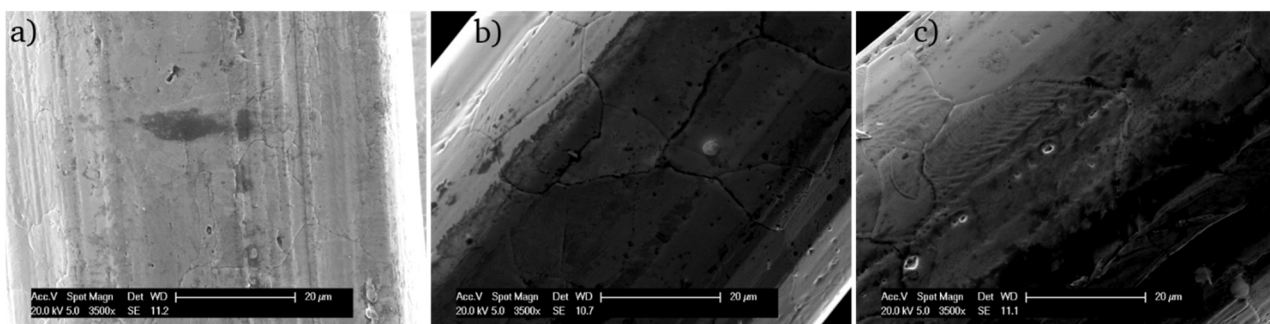


Abbildung 6.12: REM-Aufnahmen (Detail Drahtoberfläche) der vierten Netzlage der Netze aus den Versuchen A2-1 (a), A2-2 (b) und A2-3 (c) nach jeweils 5 h Reaktionszeit im 30 mm Reaktor.

Hier sind bereits kleinere Risse und Löcher zu erkennen, die den Ausgangspunkt für Oberflächenrestrukturierung während der Reaktion darstellen können (vgl. Kapitel 3.5.3.). Auch hierbei sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den drei Netztypen festzustellen.

Zusammenfassend konnte hier gezeigt werden, dass sich bereits nach 5 h Reaktionszeit im 30 mm Reaktor *cauliflower*-Strukturen auf der ersten Netzebene zeigten. Wie bereits erwähnt, ist dies ein qualitativer Hinweis darauf, dass industrielle Bedingungen in der Anlage abgebildet werden können. In bisherigen experimentellen Aufbauten wurden diese Restrukturierungen nicht oder deutlich weniger ausgeprägt beobachtet. Zukünftige Arbeiten können somit auch die Zeitabhängigkeit der Umstrukturierung von Katalysatornetzen mittels der vorhandenen Anlage untersuchen. Hierzu sind längere Versuchszeiten notwendig, die der Erwartung nach auch zu Veränderungen auf tiefergelegenen Netzebenen führen würden.

6.2.3. Zusammenfassung Ausbaustufe 2 und Vergleichbarkeit mit industriellen Anlagen

Um abschließend die Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus dem 30 mm Reaktor mit industriellen Anlagen darzustellen, werden die gemessenen Werte für NO und N₂O noch mit den bekannten, mittleren Werten von industriellen Anlagen verglichen. Hierzu werden die Vergleichsdaten von [Eur2007] herangezogen. Hier ist eine Ausbeute von 96,0 % NO und 1,5 % N₂O für ein neues Katalysatornetzpaket in einer Mitteldruckanlage angegeben. Bezogen auf die normale Kampagnendauer in der Industrie, kann bei den hier gezeigten Versuchen von der Bedingung eines neuen Katalysatorpakets ausgegangen werden. Außerdem ist in industriellen Anlagen von Vollumsatz auszugehen, da sonst mit einer Ammoniumnitratbildung zu rechnen wäre. Die verbleibenden 2,5 % entsprechen der Stickstoffausbeute. Unter der Bedingung von Vollumsatz entsprechen die Ausbeuten den Selektivitäten und sind somit direkt mit den Versuchsergebnissen vergleichbar. Tabelle 6.6 vergleicht die Ergebnisse der drei Netze aus 6.2.1. mit den Literaturwerten für industrielle Anlagen nach „*Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids and Fertilisers*“ der Europäischen Union [Eur2007].

Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung bezogen auf die N₂O-Selektivitäten. Der Unterschied in der Selektivität zu NO_x ist auf die nicht gemessenen Mengen an N₂ im Laborreaktor zurückzuführen. Dieses Phänomen wird in Kapitel 6.9. diskutiert. Weshalb die Netzpakete aus Stricknetzen in den gezeigten Ergebnissen schlechter abschneiden als das nicht näher spezifizierte, industrielle Katalysatorpaket aus [Eur2007] ist nicht abschließend geklärt. Ein möglicher Einfluss ist die Zeitachse, die im Laborreaktor deutlich kleiner ist (5 h) als in der Industrie (Kampagnendauer ca. 180 d). Außerdem sind in einem kommerziellen Netzpaket meist verschiedene Legierungen, Drahtdurchmesser

und Stricktypen in der Art kombiniert, sodass sie bereits eine optimierte N_2O -Selektivität aufweisen. Entsprechend kann ein Netzpaket aus Stricknetzen gleichen Typs diese Ergebnisse eines optimierten Pakets nicht erreichen. Unklar hingegen bleibt das überraschend gute Ergebnis des Webnetzpakets.

Tabelle 6.6: Vergleich der Selektivitäten von drei Netztypen nach 4 h Reaktionszeit im 30 mm Laborreaktor mit Daten einer industriellen Mitteldruckanlage nach „Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids and Fertilisers“ der Europäischen Union [Eur2007].

Reaktor	Netzpaket	S_{NO_x} / %	S_{N_2O} / %	S_{N_2} / %
30 mm Laborreaktor mit 600 °C Manteltemperatur	8 x Web-90/10-76	98,9	1,1	0,0
	8 x TypA-90/10-76	97,7	2,3	0,0
	8 x TypA-95/5-76	98,3	1,7	0,0
Industrielle Mitteldruckanlage nach [Eur2007]	Kommerzielles Netzpaket nicht näher spezifiziert	96,0	1,5	2,5

Zusammenfassend konnte mit der Ausbaustufe 2 gezeigt werden:

- Vergleichbare Ergebnisse zwischen Labormaßstab und industriellem Maßstab sind möglich hinsichtlich S (NO_x und N_2O direkt und N_2 über Bilanzierung) sowie X)
- Analog zum industriellen Maßstab konnte die Oberflächenrestrukturierung auf den Netzen mittels REM nachgewiesen werden.

Nachteilig in dieser Ausbaustufe ist die nicht geschlossene Elementbilanz auf Grund der Einschränkungen der FTIR-Analytik

6.3. Experimentelle Ergebnisse Ausbaustufe 3

Die Ergebnisse der Ausbaustufe 3 wurden mittels QMS und 30 mm Reaktor erhalten. Die weiteren Bedingungen dieser Ausbaustufe sind in Kapitel 4.6.3. beschrieben. In dieser Ausbaustufe wurden der Einfluss der Katalysatorhistorie und die Reproduzierbarkeit der QMS-Ergebnisse (6.3.1.) untersucht. Anhand eines Langzeitversuchs (über 15 h) wurde der Einfluss der Reaktionsdauer > 5 h auf die Reaktion bestimmt (6.3.2.). Alle Versuche wurden mit Webnetzkatalysatorpaketen aus acht Web-90/10-76 Netzen durchgeführt.

Abbildung 6.13 zeigt ein Schema der Anlagenkonfiguration in Ausbaustufe 3.

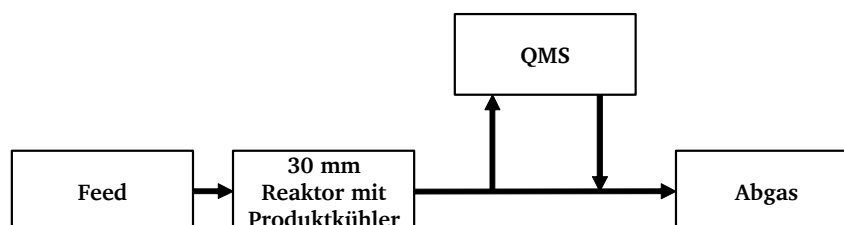


Abbildung 6.13: Schema der Anlagenkonfiguration in Ausbaustufe 3.

In Tabelle 6.7 sind die fixen und variierten Parameter der Ausbaustufe dargestellt.

Tabelle 6.7: Fixe und variierte Parameter der Ausbaustufe 3.

Parameter	Wert / Bereich
Reaktor-ID /mm	30
A_{Rohr} / V_{Rohr} / mm^{-1}	0,13
$u(180^\circ\text{C})$ / m s^{-1}	0,7
$\tau(u)$ /ms	114
Varierte / untersuchte Parameter	<ul style="list-style-type: none"> • Reproduzierbarkeit • Katalysatorhistorie • Langzeitversuche

Auf Grund des Wechsels von der FTIR- auf die QMS-Analytik ist es in dieser Ausbaustufe erstmals möglich alle auftretenden Komponenten zeitgleich, online zu analysieren. Die Berechnungsgrundlagen hierzu wurden in Kapitel 4.8.2. bereits vorgestellt. Abbildung 6.14 zeigt einen typischen Verlauf der Temperaturen vor und hinter dem Katalysatorpaket und den erhaltenen Verlauf der Volumenanteile gegen die Versuchszeit. Als Beispiel dient hier Versuch A3-1.

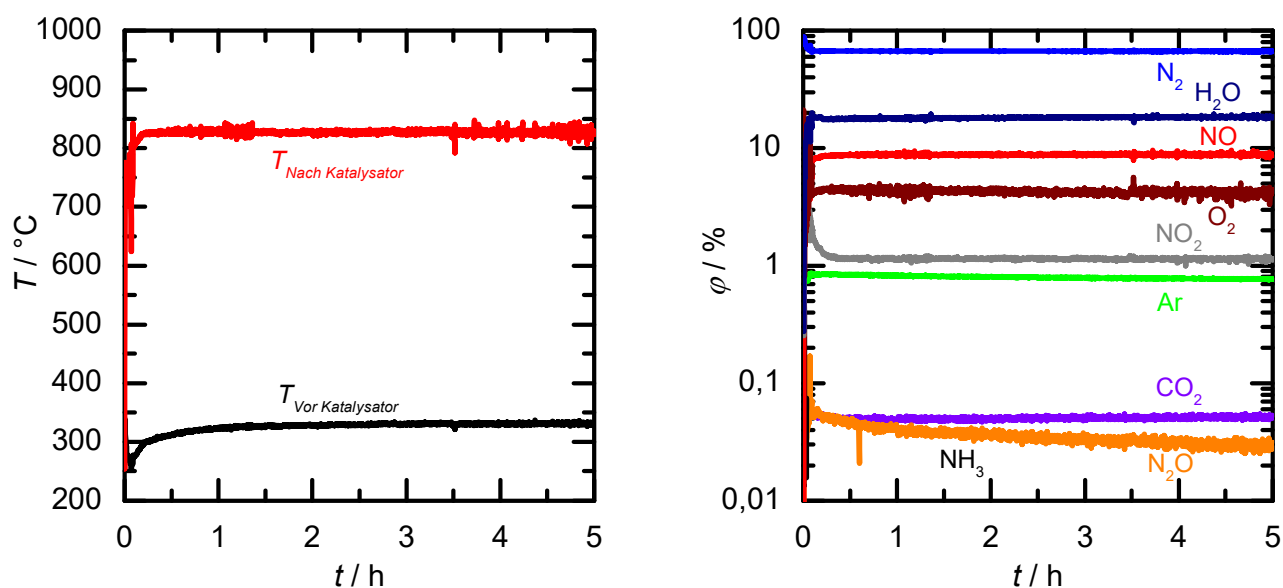


Abbildung 6.14: Beispielhafter Verlauf eines Versuchs der Ausbaustufe 3 anhand von Versuch A3-1. Links: Temperatur vor und nach dem Katalysatorpaket. Rechts: Gemessene Verläufe der Volumenanteile.

Da es keine Veränderungen bezüglich der Anfahrprozedur gab, sind bei den Temperaturverläufen keine Änderungen zur vorhergehenden Ausbaustufe zu erkennen. Die Temperaturschwankungen nach dem Katalysatorpaket sind auf Schwankungen in der Ammoniakversorgung zurückzuführen. Diese zeigen sich auch in den gemessenen Volumenanteilen im rechten Bild. 0,1 % (L L^{-1}) Argon, das als interner Standard für die QMS-Analytik dient, wurde bei diesen Versuchen zusätzlich zudosiert zum in

der Luft vorhandenen Argon. Auf diese Verfahrensweise wurde später verzichtet, da die Analytik auch ohne diese zusätzliche Menge an Argon reproduzierbare Ergebnisse liefert.

Ähnlich den Versuchen der vorhergehenden Ausbaustufen ist eine zeitliche Änderung des N₂O-Volumenanteils bei sonst stationären Bedingungen zu erkennen. Dies deutet wiederum auf Katalysatoroberflächenprozesse hin, die bereits nach kurzer Versuchszeit einsetzen. Um den weiteren Verlauf dieser Änderungen erfassen zu können, wurde ein Versuch mit längerer Versuchszeit (15 h anstatt 5 h) im Rahmen dieser Ausbaustufe durchgeführt (Versuch A3-4).

Der Beispielversuch zeigt, dass in diesem Versuch mittels QMS keine messbare Restmenge an Ammoniak zu detektieren war. In anderen Versuchen konnten geringe Anteile detektiert werden. Diese liegen jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit. Es kann von Vollumsatz oder nahezu Vollumsatz unter diesen Bedingungen ausgegangen werden.

In den folgenden Ergebnissen wird die N₂-Selektivität nicht betrachtet. Trotz Quantifizierung des Stickstoffvolumenanteils durch die QMS-Analytik, konnten keine messbaren Mengen an Stickstoff detektiert werden, die aus Reaktion am Katalysator stammen (s. Rohdaten zu den Versuchen im Anhang). Damit bestätigen sich die Ergebnisse der vorhergehenden Ausbaustufen auch in dieser Konfiguration. Der Sachverhalt wird in Kapitel 6.9. diskutiert.

6.3.1. Einfluss der Katalysatorhistorie und Reproduzierbarkeit QMS

Schöpp [Sch2017] beschreibt einen Einfluss der Katalysatorhistorie auf das Selektivitätsverhalten von Pt/Rh-Netzkatalysatoren basierend auf Ergebnissen aus der hier vorgestellten Versuchsanlage. Dieses Verhalten wurde erstmals in Ausbaustufe 3 untersucht und dient als Grundlage für weitere Untersuchungen in der Ausbaustufe 4 (s. Kapitel 6.4.8.). Außerdem kann so die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aus der QMS-Analytik bewertet werden.

Zum Vergleich von neuen und gebrauchten Netzkatalysatorpaketen werden die Selektivitäten und Umsätze nach 1, 2, 3, 4 und 5 h Versuchszeit miteinander verglichen. Es wurden je elf Werte (je fünf Werte vor und nach sowie der Wert exakt bei der angegebenen Versuchszeit) gemittelt. Dies entspricht einen Zeitraum von je 55 s. Alle Versuche wurden bei einer Manteltemperatur von 600 °C und einer Feedgastemperatur von 180 °C durchgeführt. Zwischen den beiden Versuchen, in denen das Netzpaket wiederverwendet wurde, wurde der Reaktor nicht geöffnet und die Netzpakete wurden bei Raumtemperatur im Inertgasstrom gelagert. Die weiteren Versuchsbedingungen sind Tabelle 9.3 im Anhang zu entnehmen.

Abbildung 6.15 zeigt links den Verlauf von Selektivitäten und Ammoniakumsatz gegen die Versuchszeit der beiden Versuche mit wiederverwendetem Netzpaket (■: 1. Versuch A3-1, ♦: 2. Versuch A3-2) und rechts für jeweils neue Netzpakete. Im rechten Diagramm sind die Versuche A3-1 (■), A3-3 (♦), A3-4 (▼; bis 5 h Versuchszeit) und A3-5 (▲) gezeigt.

Das linke Diagramm zeigt für den zweiten Versuch eine signifikant höhere Lachgasselektivität und damit eine geringere NO_x-Selektivität im Vergleich zum ersten Versuch. Dagegen zeigt das rechte Diagramm einen nahezu identischen Verlauf für alle vier gezeigten Versuche. Die maximale Abweichung nach 5 h Reaktionszeit liegt bei maximal 0,3 % der betrachteten Selektivitäten. Die Ergebnisse sind zusätzlich in den Tabellen 6.8 und 6.9 dargestellt.

Es kann somit von einem Einfluss der Katalysatorhistorie auf die Leistung des verwendeten Netzpakets geschlossen werden. Gründe für diese Beobachtung können Oberflächenvorgänge beim An- und Abfahren der Netze sein. *Thermal* und *catalytic etching* sind für dieses System literaturbekannt (s. Kapitel 3.5.3.). Diese Oberflächenveränderungen können auch durch die kurzzeitig noch hohen Netztemperaturen und die Anwesenheit von Sauerstoff nach dem Abfahren der Anlage hervorgerufen werden. Gleiches gilt für das Anfahren der Anlage. Dabei werden die Netze durch die Heizmanschette auf 450 °C in Luft vorgeheizt. Auch hier sind Oberflächenveränderungen möglich. Durch die Vorheizung mittels Wasserstoffbrenner sind die Temperaturen beim Anfahrvorgang in industriellen Anlagen noch deutlich höher.

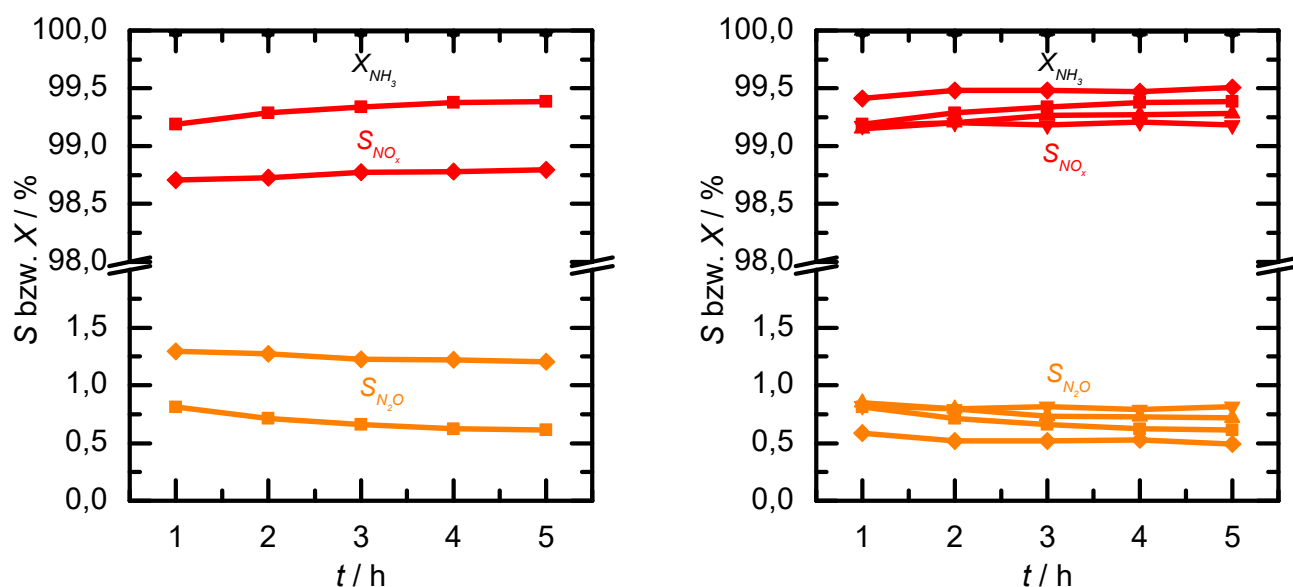


Abbildung 6.15: Selektivitäten und Ammoniak-Umsatz gegen die Versuchszeit von wiederverwendeten Netzen links (■: 1. Versuch, ◆: 2. Versuch) und neuen Netzen (A3-1 (■), A3-3 (◆), A3-4 (▼; bis 5 h Versuchszeit) und A3-5 (▲)) rechts. Umsätze liegen bei nahezu 100 % und sind deshalb nicht zu erkennen.

Tabelle 6.8: Vergleich der Selektivitäten und des Ammoniak-Umsatzes eines neuen und eines wiederverwendeten Netzpakets.

Versuchszeit / h	Versuch	X_{NH_3} / %	S_{NO_x} / %	S_{N_2O} / %	$\Delta S_{N_2O,max}$ / %
1	A3-1	100	99,2	0,8	0,5
	A3-2	100	98,7	1,3	
2	A3-1	100	99,3	0,7	0,6
	A3-2	100	98,7	1,3	
3	A3-1	100	99,3	0,7	0,5
	A3-2	100	98,8	1,2	
4	A3-1	100	99,4	0,6	0,6
	A3-2	100	98,8	1,2	
5	A3-1	100	99,4	0,6	0,6
	A3-2	100	98,8	1,2	

Tabelle 6.9: Vergleich der Selektivitäten und des Ammoniak-Umsatzes von verschiedenen Versuchen mit jeweils einem neuen Netzpaket.

Versuchszeit / h	Versuch	X_{NH_3} / %	S_{NO_x} / %	S_{N_2O} / %	$\Delta S_{N_2O,max}$ / %
1	A3-1	100	99,2	0,8	0,2
	A3-3	100	99,4	0,6	
	A3-4	100	99,2	0,8	
	A3-5	100	99,2	0,8	
2	A3-1	100	99,3	0,7	0,3
	A3-3	100	99,5	0,5	
	A3-4	100	99,2	0,8	
	A3-5	100	99,2	0,8	
3	A3-1	100	99,3	0,7	0,3
	A3-3	100	99,5	0,5	
	A3-4	100	99,2	0,8	
	A3-5	100	99,3	0,7	
4	A3-1	100	99,4	0,6	0,3
	A3-3	100	99,5	0,5	
	A3-4	100	99,2	0,8	
	A3-5	100	99,3	0,7	
5	A3-1	100	99,4	0,6	0,3
	A3-3	100	99,5	0,5	
	A3-4	100	99,2	0,8	
	A3-5	100	99,3	0,7	

Industriell ist diese Beobachtung auch von Interesse, da durchaus geplante und ungeplante kurzzeitige Unterbrechungen innerhalb einer Kampagne vorkommen können. Es liegen keine Industriedaten vor, ob nach einem erneuten Anfahren höhere Lachgaskonzentrationen registriert werden. Denkbar ist dies auf Grund der ähnlichen An- und Abfahrverfahren. Ein Verständnis dieses Effekts könnte eine Möglichkeit zur Optimierung von industrielle Verfahren bieten.

Unter dieser Annahme sollte eine Änderung der Bedingungen bzw. Medien bei den An- und Abfahrvorgängen eine Änderung dieses Verhaltens bewirken. Aus diesem Grund wurden weitere Versuche in Ausbaustufe 4 durchgeführt, bei denen unter inerter Stickstoffatmosphäre an- bzw. abgefahren wurde. Die Ergebnisse sind in Kapitel 6.4.8. zu finden.

Bedacht werden muss auch eine zweite mögliche Erklärung. Durch die Wiederverwendung der Netze und der damit verbundenen Wiederverwendung der Katalysatorkapsel, können Edelmetallabscheidungen in der Kapsel zu Sekundärreaktionen führen. Beim Einbau eines neuen Netzpaketes wurden die Kapseln gereinigt, was bei der Wiederverwendung nicht erfolgt ist. Eine Trennung von Primär- und Sekundärreaktionen ist notwendig, um den Effekt weiterführend untersuchen zu können.

Die deutlich geringere Abweichung beim Vergleich von neuen Netzpaketen kann unterschiedliche Ursachen haben. Neben Messungenauigkeiten und herstellungsbedingen Varianzen der Netze in z. B. Legierung und Maschenweiten, kann auch die relative Orientierung der Netze beim Einbau zueinander

die Strömung und somit auch die Leistungsfähigkeit eines Paketes beeinflussen. Allerdings wurde darauf beim Einbau geachtet. Kleine Änderungen in der Orientierung sind dennoch praktisch unvermeidlich.

6.3.2. Einfluss der Versuchsdauer: 15 h Langzeitversuch

Zur Untersuchung des Einflusses der Versuchsdauer (> 5 h) wurde ein Versuch über 15 h mit einer Heizmanteltemperatur von $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ Feedgastemperatur (A3-4) durchgeführt. Die weiteren Versuchsbedingungen sind Tabelle 9.3 im Anhang zu entnehmen. Abbildung 6.16 zeigt den Verlauf der Selektivitäten und des Ammoniakumsatzes gegen die Versuchszeit. Hierfür wurden, wie bereits in 6.3.1. gezeigt, elf Werte nach jeweils einer Stunde Reaktionszeit gemittelt.

Die Grafik zeigt ein stationäres Verhalten über den gesamten Versuchszeitraum bei Vollumsatz an Ammoniak. Die Selektivität zu N_2O schwankt in der zweiten Nachkommastelle um den Wert $0,8\text{ }%$, woraus eine NO_x -Selektivität von $99,2\text{ }%$ folgt.

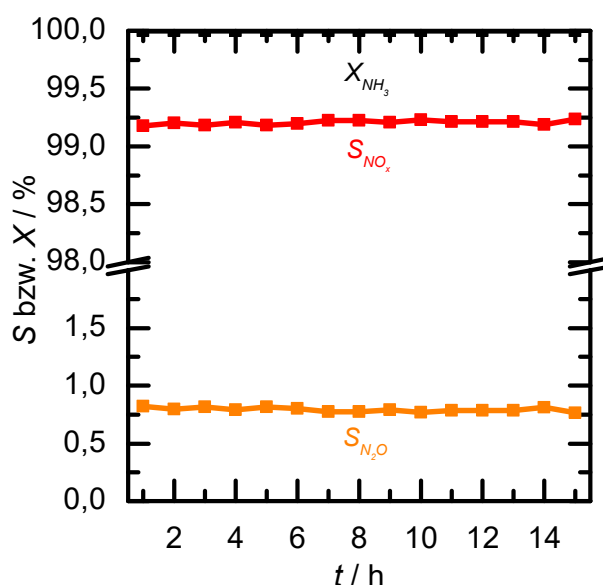


Abbildung 6.16: Selektivitäten und Ammoniak-Umsatz gegen die Versuchszeit im Langzeitversuch über 15 h. Umsätze liegen bei nahezu $100\text{ }%$ und sind deshalb nicht zu erkennen.

Aus diesen Versuch können somit zwei Ergebnisse erhalten werden. Zum einen konnte die Möglichkeit zu Langzeitmessungen in der Anlage belegt werden. Zum anderen zeigt der Versuch, dass nach einer Einfahrphase von ca. einer Stunde (s. z. B. Abbildung 6.14) ein stationärer Zustand vorliegt. Es wird allerdings erwartet, dass sich dieser Zustand über einen deutlich längeren Versuchszeitraum ähnlich einer industriellen Kampagnenlänge von etwa 180 Tagen wieder durch einen zunehmenden Edelmetallaustrag aus dem Katalysator verändert. Eine Zunahme der Lachgasselektivität, wie sie industriell über die Kampagnendauer hinweg beobachtet wird, kann auf dieser Zeitskala noch nicht beobachtet werden, obwohl bereits nach 5 h Reaktionszeit *cauliflower*-Strukturen (s. 6.2.2.) beobachtet werden konnten. Dies lässt den Schluss zu, dass für eine zunehmende Lachgasselektivität noch deutlich weiter fortgeschrittene Umbauvorgänge auf der Oberfläche abgelaufen sein müssen oder andere Mechanismen hierfür verantwortlich sind. Denkbar ist durch die zunehmende Abnahme an Katalysatormasse auch ein uneinheitliches Temperaturprofil, das zu kalten Stellen führt, an denen vornehmlich N_2O gebildet wird. Zur Aufklärung dieser Beobachtungen sind weitergehende

Untersuchungen von industriellen Katalysatorpaketen mit Hilfe von materialwissenschaftlichen Methoden nötig.

6.3.3. Zusammenfassende Betrachtung Ausbaustufe 3

In dieser Ausbaustufe konnte gezeigt werden, dass die QMS eine geeignete Analytikmethode für die Pt-katalysierte Ammoniakoxidation ist. Sie bietet, wie auch die FTIR zuvor, die Möglichkeit online den Prozess zeitaufgelöst zu analysieren. Im Gegensatz zur FTIR können alle Komponenten einschließlich Stickstoff quantifiziert werden. Die Ergebnisse des QMS bestätigten die Ergebnisse der vorherigen Ausbaustufen bezüglich der nicht detektierten Bildung von N_2 unter den Bedingungen im Laborreaktor.

Die Ergebnisse sind ein Indiz dafür, dass das Verhalten des Katalysators durch die Wiederverwendung beeinflusst wird und somit die Historie des Katalysators eine entscheidende Rolle spielt. Dies wird mit den Bedingungen bei An- und Abfahrvorgängen begründet und in der folgenden Ausbaustufe weitergehend untersucht. Im Zuge dieser Untersuchung konnte die Reproduzierbarkeit der QMS-Analytik für neue Netzpakete gezeigt werden. Ein Langzeitversuch über 15 h ergab keine signifikanten Änderungen im Katalysatorverhalten über die bisher betrachteten 5 h Versuchsdauer hinaus.

Mit dieser Ausbaustufe können nun:

- Messungen unter industriell relevanten Bedingungen durchgeführt werden
- reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden
- Langzeitexperimente durchgeführt werden
- Bilanzen für alle Elemente geschlossen werden.

Die Messung der Gaszusammensetzung erfolgt bis zu dieser Stufe noch *end of pipe*. Dadurch kann analytisch nicht zwischen den katalytischen Reaktionen am Netz und nachgeschalteten Reaktionen im heißen Gasstrom unterschieden werden. Nachgeschaltete Reaktionen in der heißen Zone des Reaktors sind bekannt und werden z. B. bei der sekundären Zersetzung von N_2O genutzt (s. Kapitel 3.3. und 3.1.4.). Dies ist auch notwendig, um den Ursprung des hier gefundenen Einflusses der Katalysatorhistorie bestimmen zu können. Eine Entkopplung von möglichen Sekundärreaktionen ist durch die Nutzung einer Probennahmeeinrichtung am Ort der Reaktion möglich. Dies wurde in Ausbaustufe 4 in Form einer Quarzglaskapillare von Schöpp [Sch2017] realisiert, deren Öffnung zwecks Probennahme direkt hinter dem Katalysatorpaket positioniert wurde.

6.4. Experimentelle Ergebnisse Ausbaustufe 4

Die Ergebnisse der Ausbaustufe 4 wurden mittels QMS und einer Probennahme direkt im 30 mm Reaktor erhalten. Die weiteren Bedingungen dieser Ausbaustufe sind in Kapitel 4.6.4. beschrieben. Ziel in dieser Ausbaustufe war es, verschiedene Einflussfaktoren der Reaktion entkoppelt von möglichen Sekundärreaktionen zu untersuchen. Hierzu zählen Betriebsparameter, wie z. B. Druck und Feedgastemperatur, aber auch Katalysatorparameter, wie z. B. Drahtdurchmesser und Anzahl der Netzlagen.

Abbildung 6.17 zeigt ein Schema der Anlagenkonfiguration in Ausbaustufe 4.

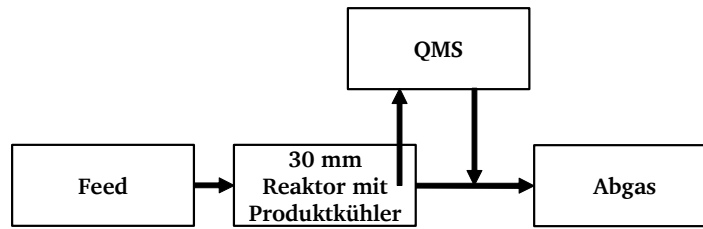


Abbildung 6.17: Schema der Anlagenkonfiguration in Ausbaustufe 4.

In Tabelle 6.10 sind die fixen und variierten Parameter der Ausbaustufe dargestellt.

Tabelle 6.10: Fixe und variierte Parameter der Ausbaustufe 4.

Parameter	Wert / Bereich
Reaktor-ID /mm	30
A_{Rohr} / V_{Rohr} / mm ⁻¹	0,13
$u(180\text{ °C})$ / m s ⁻¹	0,7
$\tau(u)$ /ms	114
Varierte / untersuchte Parameter	<ul style="list-style-type: none"> • p (2 - 4 atm) • u (0,30 - 0,69 m s⁻¹) • φ_{NH_3} (8,50 - 10,53 % (L L⁻¹)) • T_{Feed} (100 - 260 °C) • T_{Mantel} (500 - 700 °C) • N_{Netze} (1, 4, 8) • Katalysatorhistorie (An- und Abfahrbedingungen)

Abbildung 6.18 zeigt den beispielhaften Verlauf der Temperaturen vor und nach dem Katalysatorpaket sowie den Verlauf der Volumenanteile jeweils gegen die Versuchszeit. Dargestellt ist Versuch A4-1. In den Verläufen der Temperaturen sind keine Änderungen zu den vorhergehenden beiden Ausbaustufen mit 30 mm Reaktor zu erkennen.

In dieser Ausbaustufe konnten geringe Restmengen an Ammoniak detektiert werden. Die Anteile sind gering (ca. 200 ppm (L L⁻¹) in diesem Beispiel), was sich entweder durch eine Messungenauigkeit oder durch einen nicht vollständigen Umsatz erklären lässt. Diese Beobachtung tritt in der Ausbaustufe 4 bei allen Versuchen auf. Wenn ein nicht vollständiger Umsatz vorliegt, konnte dieser in den vorhergehenden Ausbaustufen (mit *end of pipe* Analytikmethoden) auf Grund von Sekundärreaktionen möglicherweise nicht detektiert werden. Die Probennahme direkt hinter den Katalysatornetzen ermöglicht es diese Reaktionen auszuschließen und die reaktiven Gase schnell aus der heißen Reaktorzone zu entfernen. Inwiefern ein Messartefakt oder ein nicht vollständiger Umsatz vorliegt, kann durch folgende Betrachtung des Umsatzverhaltens bei Variation verschiedener Betriebsparameter geklärt werden.

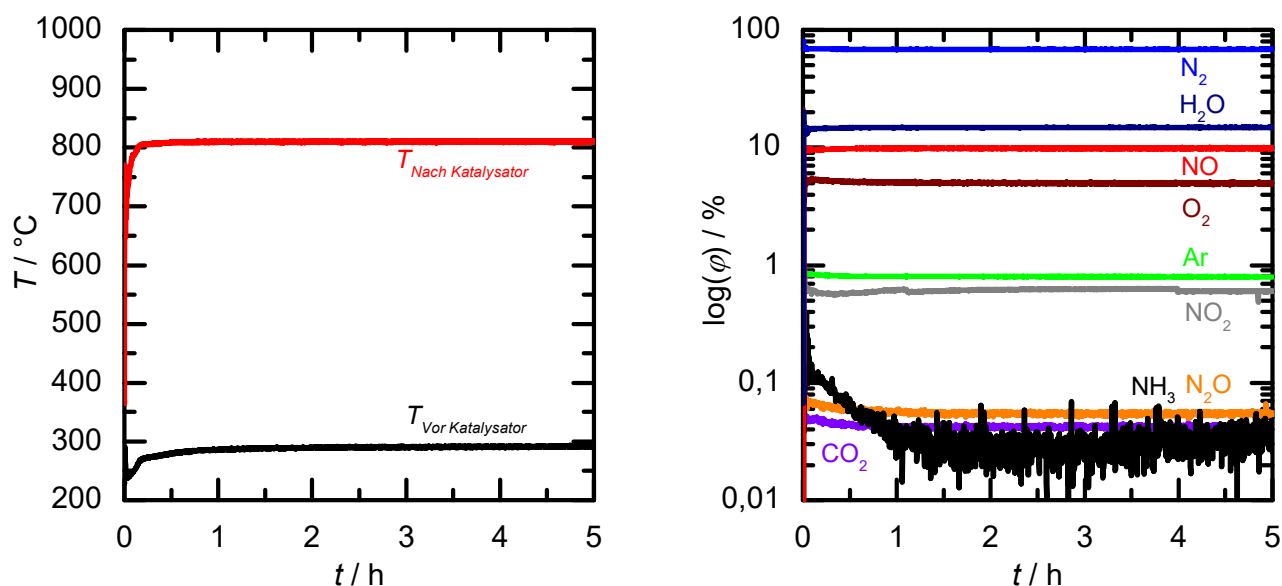


Abbildung 6.18: Beispielhafter Verlauf eines Versuchs der Ausbaustufe 4 anhand von Versuch A4-1. Links: Temperatur vor und nach dem Katalysatorpaket. Rechts: Gemessene Verläufe der Volumenanteile.

Es muss darauf geachtet werden, dass durch den leichten Druckunterschied von Kapillare und Reaktor keine Sogwirkung in die Kapillare auftritt, wodurch die Fluidynamik der Reaktion gestört werden kann (s. CFD-Simulationen von Schöpp [Sch2017]). Durch die Kapillare wird ein Einzug von Gas vom Reaktorrand vermieden. Mögliche Reaktionen mit dem Reaktormaterial beeinflussen somit die Messergebnisse nicht.

Auch in Ausbaustufe 4 konnte kein Stickstoff aus der Reaktion gemessen werden. Diese Beobachtung wird in Kapitel 6.9. diskutiert. Ausnahme bilden hier die Pt-Vollkörper. Hier traten erstmals messbare N_2 -Selektivitäten über einen längeren Zeitraum auf (s. Kapitel 6.8.).

Bei allen hier gezeigten Versuchen mit Katalysatornetzen kamen je acht Web-90/10-76-Netze zum Einsatz. Ausnahme bilden hier die Versuchsreihen zur Variation des Drahtdurchmessers (Web-90/10-60 und Web-90/10-85) und der Netzanzahl (1 und 4 Lagen). Außer bei den Versuchen zur Katalysatorhistorie kamen für jeden Versuch neue Netzpakete zum Einsatz.

Für die Diskussion von Werten zu bestimmten Versuchszeitpunkten wurden je elf Werte (je fünf Werte vor und nach sowie der Wert bei exakt bei der angegebenen Versuchszeit) gemittelt. Dies entspricht einen Zeitraum von je 55 s.

6.4.1. Einfluss des Reaktionsdrucks

Der Reaktionsdruck wurde im Bereich von 2 bis 4 atm absolut variiert. Die weiteren Bedingungen sind Tabelle 9.3 im Anhang zu entnehmen. Abbildung 6.19 zeigt die gemessene Temperatur hinter dem Katalysatorpaket sowie den Ammoniakumsatz bzw. die Selektivitäten gegen den Druck aufgetragen. Die Werte wurden nach 4 h Versuchszeit aufgenommen. Tabelle 6.11 zeigt die zugehörigen Zahlenwerte.

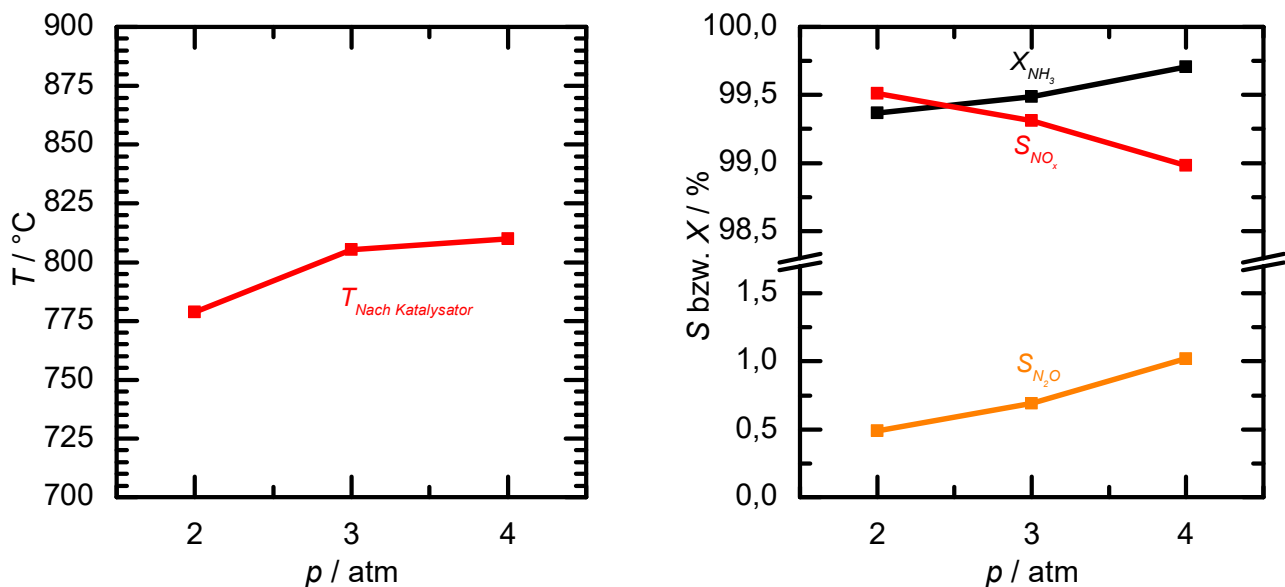


Abbildung 6.19: Einfluss des Drucks p auf die Temperaturen nach dem Katalysatorpaket (links) und den NH_3 -Umsatz bzw. die Selektivitäten (rechts) jeweils nach 4 h Reaktionszeit.

Tabelle 6.11: Einfluss des Drucks p auf verschiedene Reaktionsparameter nach 4 h Reaktionszeit.

Versuch	p / atm abs.	$T_{\text{Nach Katalysator}}$ / °C	X_{NH_3} / %	S_{NO_x} / %	$S_{\text{N}_2\text{O}}$ / %
A4-2	2,0	779	99,4	99,5	0,5
A4-3	3,0	805	99,5	99,3	0,7
A4-1	4,0	810	99,7	99,0	1,0

Die Ergebnisse zeigen, dass mit einem zunehmenden Verfahrensdruck sowohl die Temperatur hinter dem Katalysatorpaket, der Ammoniakumsatz als auch die Selektivität zu N_2O zunehmen. Im Umkehrschluss nimmt die NO -Selektivität mit steigendem Druck ab. Die Veränderungen liegen jedoch im Bereich der Messungenauigkeit.

Die Änderungen in den Selektivitäten entsprechen den Beobachtungen aus dem industriellen Verfahren (z. B. [Thi200] und [Eur2007]). Dort nicht beobachtet wird ein steigender Umsatz mit steigendem Druck, da industriell kein Ammoniak nach den Netzen (Vollumsatz) gemessen wird. Die Beobachtung im Laborreaktor korreliert mit der steigenden Netztemperatur, die durch den größeren NH_3 -Durchsatz bei höherem Druck und durch den steigenden Umsatz zu Stande kommen kann. Dieses Ergebnis deutet daraufhin, dass es sich bei der gemessenen Menge an Ammoniak nicht um ein Messartefakt handelt.

Unter adiabatischen Bedingungen ist eine Temperatur von 899 °C (bei Vollumsatz) für alle Drücke zu erwarten, da, unter der Annahme das c_p im betrachteten Druckbereich nahezu unabhängig vom Druck ist, die mehr Reaktionswärme durch einen größeren Massenstrom bei höheren Drücken (und damit einer höheren Wärmekapazität) kompensiert wird (s. Berechnungsgrundlage im Anhang).

Eine höhere Temperatur führt in diesem Fall nicht zu einer besseren NO -Selektivität. Begründet werden kann dies mit dem zunehmenden NH_3 -Durchsatz bei höherem Druck, wodurch mehr atomarer Stickstoff auf der Katalysatoroberfläche vorliegt und die Bildung von N_2O begünstigt.

Zusammenfassend decken sich die Beobachtungen der Variation des Verfahrensdrucks in der Laboranlage mit denen in der Industrie. Zudem kann ein Einfluss auf den Ammoniakumsatz gezeigt werden. Ein zunehmender Druck führt zu einer höheren Verbrennungstemperatur und einem höheren Umsatz bei einem höheren Durchsatz. Nachteil ist der sinkende Anteil an NO und der steigende Anteil an N_2O

6.4.2. Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit

Die Strömungsgeschwindigkeit u wurde durch Änderung des Gesamtvolumenstroms im Bereich von $0,30$ bis $0,69 \text{ m s}^{-1}$ variiert (s. auch Gleichung 4.20 in Kapitel 4.8.; Versuchsbedingungen s. Tabelle 9.3). Abbildung 6.20 zeigt die Abhängigkeit der Temperatur hinter dem Katalysatorpaket und S bzw. X nach jeweils 4 h Versuchszeit. Die zugehörigen Zahlenwerte sind in Tabelle 6.12 dargestellt.

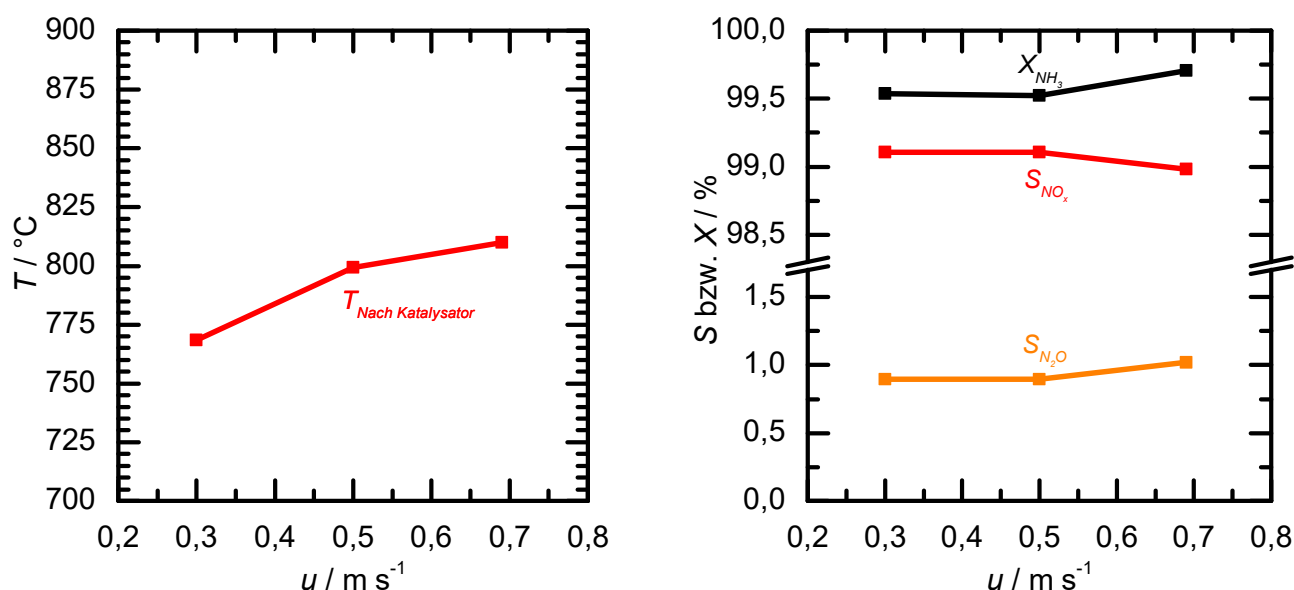


Abbildung 6.20: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit u auf die Temperaturen nach dem Katalysatorpaket (links) und den NH_3 -Umsatz bzw. die Selektivitäten (rechts) jeweils nach 4 h Reaktionszeit.

Tabelle 6.12: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit u auf verschiedene Reaktionsparameter nach 4 h Reaktionszeit.

Versuch	u / m s^{-1}	$T_{\text{Nach Katalysator}}$ / $^{\circ}\text{C}$	X_{NH_3} / %	S_{NO_x} / %	$S_{\text{N}_2\text{O}}$ / %
A4-5	0,30	768	99,5	99,1	0,9
A4-4	0,50	799	99,5	99,1	0,9
A4-1	0,69	810	99,7	99,0	1,0

Die Ergebnisse im betrachteten Geschwindigkeitsbereich zeigen nur einen geringen Einfluss auf die Selektivitäten und den Ammoniakumsatz. Die gemessenen Unterschiede können auf Grund der Messgenauigkeit (s. Kapitel 6.3.1.) nicht als signifikant angesehen werden.

Mit einer höheren Strömungsgeschwindigkeit ist eine größere Wärmeabfuhr vom Katalysatornetzpaket über die erzwungene Konvektion zu erwarten. Hierdurch kann es zur Abkühlung des Netzes und somit zu Selektivitätsänderungen kommen. Dieser steht eine größere Wärmeproduktion am Netz durch den größeren Stoffmengenstrom an Ammoniak im Feed mit steigendem Volumenstrom gegenüber. Die steigende Temperatur nach dem Katalysatorpaket spricht hierfür. Nahezu unveränderte Selektivitäten

deuten auf vergleichbare Netztemperaturen hin. Aus diesen beiden Beobachtungen kann geschlossen werden, dass im betrachteten Geschwindigkeitsbereich ein Gleichgewicht zwischen konvektivem Wärmeartrag und Wärmeproduktion durch die Reaktion besteht.

Für alle drei Versuche kann bei Vollumsatz eine adiabatische Temperatur von 899 °C erwartet werden, da, wie zuvor bei der Druckabhängigkeit bereits diskutiert, die zusätzliche Menge an Reaktionswärme durch den zusätzlichen Massenstrom kompensiert wird. Eine geringere Geschwindigkeit scheint somit weiter vom adiabatischen Verhalten entfernt zu sein, was auf eine größere Verweilzeit und damit einer besseren Möglichkeit zur Wärmeabgabe über die Reaktorwandung zurückzuführen sein kann.

Zusammenfassend kann für die Variation der Strömungsgeschwindigkeit im betrachteten Bereich von 0,30 bis 0,69 m s⁻¹ kein signifikanter Einfluss auf das Katalysatorverhalten beobachtet werden. Industriell sind Geschwindigkeiten bis ca. 1 m s⁻¹ relevant, sodass weitere Untersuchungen mit höheren Strömungsgeschwindigkeiten nötig sind, um den Einfluss über den gesamten Geschwindigkeitsbereich beschreiben zu können.

6.4.3. Einfluss des Ammoniakvolumenanteils

Der Ammoniakvolumenanteil im Feed φ_{NH_3} wurde von 8,50 bis 10,53 % (L L⁻¹) variiert. Die weiteren Bedingungen sind Tabelle 9.3 im Anhang zu entnehmen. Abbildung 6.21 zeigt die Temperatur nach dem Katalysatorpaket, S und X jeweils gegen den Ammoniakvolumenanteil φ_{NH_3} nach 4 h Versuchszeit aufgetragen. Die zugehörigen Zahlenwerte sind Tabelle 6.13 zu entnehmen.

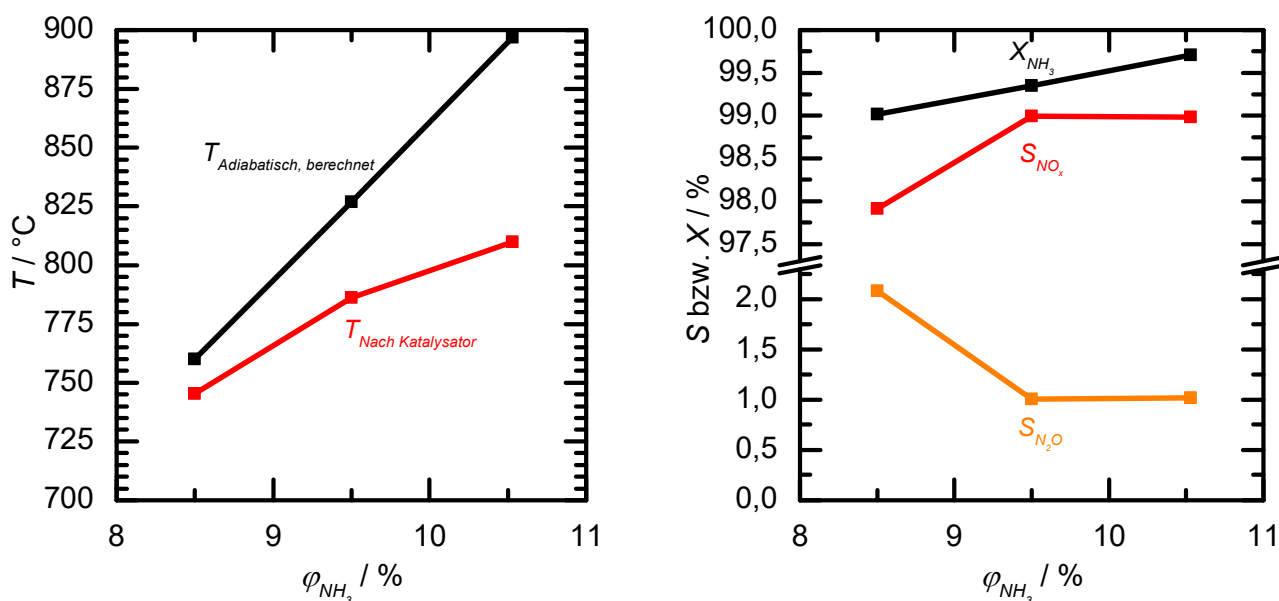


Abbildung 6.21: Einfluss des Ammoniak-Volumenanteils im Feed φ_{NH_3} auf die Temperaturen nach dem Katalysatorpaket (links) und den NH₃-Umsatz bzw. die Selektivitäten (rechts) jeweils nach 4 h Reaktionszeit.

Tabelle 6.13: Einfluss des Ammoniak-Volumenanteils im Feed φ_{NH_3} auf verschiedene Reaktionsparameter nach 4 h Reaktionszeit.

Versuch	φ_{NH_3} / % (L L ⁻¹)	$T_{Nach Katalysator}$ / °C	$T_{Adiabatisch, berechnet}$ / °C	X_{NH_3} / %	S_{NO_x} / %	S_{N_2O} / %
A4-6	8,50	745	760	99,0	97,9	2,1
A4-7	9,50	786	827	99,3	99,0	1,0
A4-1	10,53	810	897	99,7	99,0	1,0

Wie zu erwarten ist, steigt die Temperatur hinter dem Katalysatorpaket mit zunehmendem Ammoniakvolumenanteil an. Dies ist durch die gesteigerte Wärmeproduktion durch Reaktion zu erklären. Dies zeigt auch der Vergleich mit den berechneten adiabatischen Temperaturen (berechnet auf Grundlage der gemessenen Umsätze; Berechnungsgrundlagen s. Anhang). Allerdings, wie zuvor bereits bei Betrachtung des Einflusses der Feedgastemperatur in Ausbaustufe 1 (s. Kapitel 6.1.2.) beschrieben, nimmt die Abweichung von der adiabatischen Temperatur mit zunehmendem NH_3 -Anteil zu.

Der Umsatz an Ammoniak steigt ebenfalls mit zunehmenden φ_{NH_3} im Feed. Dies kann auf ein besseres stöchiometrisches Verhältnis zwischen Ammoniak und Sauerstoff zurückgeführt werden. Ideal stöchiometrisch ist ein Anteil von 14,38 % (L L^{-1}) Ammoniak in Luft [Thi2000]. Dieses kann jedoch - auch industriell - auf Grund der Explosionsgrenzen von NH_3 in Luft nicht erreicht werden.

Bezüglich der Selektivitäten zeigen die Ergebnisse ein asymptotisches Verhalten. Eine Steigerung von 8,50 auf 9,50 % (L L^{-1}) φ_{NH_3} führt zu einer Halbierung der Lachgasselektivität. Eine weitere Steigerung des Ammoniakanteils von 9,50 auf 10,53 % (L L^{-1}) führt jedoch zu keiner weiteren Veränderung in den Selektivitäten. Ähnliche Trends konnten auch in anderen Versuchsanlagen gezeigt werden [Kra2005, War2013].

Das Verhalten deutet auf die Wechselwirkung von Kinetik und Thermodynamik hin. Kinetisch sollte die Bildung von N_2O mit steigendem φ_{NH_3} zunehmen, da der N-Oberflächenbedeckungsgrad zunimmt (s. vorgeschlagene Mechanismen Kapitel 3.5.2.). Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass zwei N-Atome auf der Oberfläche zu N_2 bzw. mit Sauerstoff zu N_2O reagieren können. Dem gegenüber steht die thermodynamisch favorisierte (gegenüber N_2O) Bildung von NO bei höheren Netztemperaturen. Demnach ist davon auszugehen, dass zwischen 9,50 auf 10,53 % (L L^{-1}) Ammoniakvolumenanteil im Feed ein Gleichgewicht zwischen konkurrierender Thermodynamik und Kinetik vorliegt.

Die Untersuchung des Einflusses von φ_{NH_3} im Feed hat gezeigt, dass die Selektivitäten nur im Bereich geringer NH_3 -Volumenanteile ($< 9,50$ % (L L^{-1})) im Feed beeinflusst werden. Der Umsatz an Ammoniak nimmt mit steigendem φ_{NH_3} zu, was auf die Stöchiometrie der Reaktion zurückgeführt wird. Für eine vollständige Beschreibung des Einflusses sind weitere Versuche bis in die Nähe der unteren Explosionsgrenze von Ammoniak in Luft notwendig.

6.4.4. Einfluss der Feedgastemperatur

Der Einfluss der Feedgastemperatur T_{Feed} wurde im Bereich von 100 bis 260 °C untersucht. Die weiteren Bedingungen sind Tabelle 9.3 im Anhang zu entnehmen. Abbildung 6.22 zeigt die Temperatur nach dem Katalysatorpaket, S und X jeweils gegen die Feedgastemperatur T_{Feed} nach 4 h Versuchszeit aufgetragen. Die zugehörigen Zahlenwerte sind Tabelle 6.14 zu entnehmen.

Die Ergebnisse zeigen einen linearen Verlauf der Temperatur hinter dem Katalysatorpaket sowie der NO -Selektivität und – antiproportional dazu - der N_2O -Selektivität. Dieses Verhalten entspricht dem Wissen über die thermodynamisch - gegenüber N_2O - favorisierte NO -Bildung bei steigenden Reaktionstemperaturen bzw. Netztemperaturen. Eine höhere Feedgastemperatur führt außerdem zu einer kleineren Temperaturdifferenz zwischen Netz und Gasstrom.

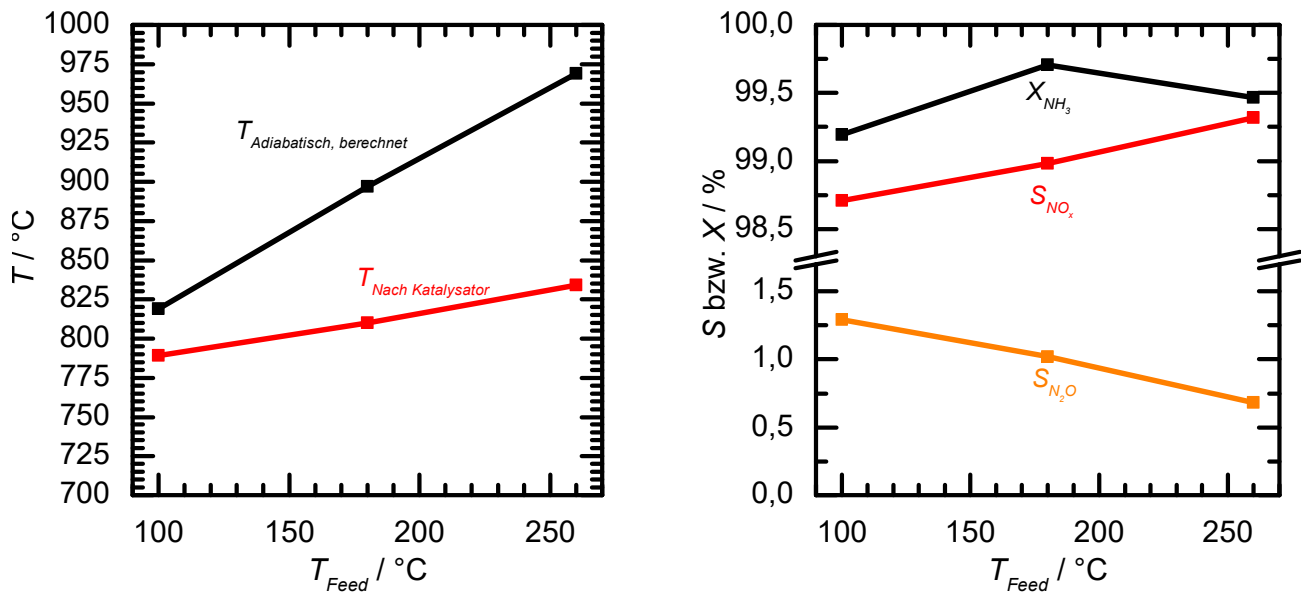


Abbildung 6.22: Einfluss der Feedgastemperatur T_{Feed} auf die Temperaturen nach dem Katalysatorpaket (links) und den NH_3 -Umsatz bzw. die Selektivitäten (rechts) jeweils nach 4 h Reaktionszeit.

Tabelle 6.14: Einfluss der Feedgastemperatur T_{Feed} auf verschiedene Reaktionsparameter nach 4 h Reaktionszeit.

Versuch	$T_{\text{Feed}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Nach Katalysator}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Adiabatisch, berechnet}} / ^\circ\text{C}$	$X_{\text{NH}_3} / \%$	$S_{\text{NO}_x} / \%$	$S_{\text{N}_2\text{O}} / \%$
A4-8	100	789	819	99,2	98,7	1,3
A4-1	180	810	897	99,7	99,0	1,0
A4-9	260	834	969	99,5	99,3	0,7

Die Ergebnisse stehen in Einklang mit den - für den 10 mm Reaktor - in Ausbaustufe 1 erhaltenen. Auch dort zeigte sich eine lineare Abhängigkeit für $T_{\text{Nach Katalysator}}$ und die Selektivitäten von T_{Feed} (s. Kapitel 6.1.2.). Der zunehmende Unterschied zwischen berechneter, adiabatischer Temperatur (basierend auf den gemessenen Umsätzen) und gemessener Temperatur hinter dem Katalysatorpaket zeigt sich ebenfalls im 30 mm Reaktor. Mit steigender Feedgastemperatur findet also auch ein gesteigerter Wärmetransport über die Reaktorwandung statt, was zu einem weniger ideal, adiabatischen Verhalten führt.

Uneinheitlich zeigt sich der Einfluss von T_{Feed} auf den Ammoniakumsatz. Die Steigerung der Feedgastemperatur von 100 auf 180 °C geht mit einer Steigerung des X_{NH_3} von 0,5 % einher, wohingegen eine weitere Steigerung von 180 auf 260 °C zu einer Abnahme um 0,2 % führt. Diese liegt jedoch im Bereich der Messgenauigkeit der Methode. Ein Vergleich diesbezüglich mit dem 10 mm Reaktor ist nicht möglich, da dieser bei allen Versuchen Vollumsatz zeigte.

Die Untersuchung hat die nahezu lineare Abhängigkeit der Selektivitäten von der Feedgastemperatur im betrachteten Rahmen von 100 bis 260 °C gezeigt, wobei sich eine steigende T_{Feed} positiv auf die NO -Selektivität auswirkt. Ebenso abhängig ist die Temperatur hinter dem Katalysator von T_{Feed} . T_{Feed} kann somit eine Steuergröße für weitere Untersuchungen darstellen, in denen die Temperatur hinter dem Katalysatorpaket konstant gehalten wird, während andere Parameter variiert werden. Dies könnte ein Weg sein, den diskutierten Zusammenhang von Thermodynamik und Kinetik zu trennen, indem die thermodynamisch relevante Temperatur hinter dem Katalysator konstant gehalten wird. Dadurch kann

die Netztemperatur bei unterschiedlichen Bedingungen konstant gehalten werden, wodurch kinetische Effekte von thermodynamischen entkoppelt betrachtet werden könnten.

6.4.5. Einfluss der Manteltemperatur

Der Einfluss der Manteltemperatur T_{Mantel} wurde im Bereich von 500 bis 700 °C untersucht. Die weiteren Bedingungen sind Tabelle 9.3 im Anhang zu entnehmen. Abbildung 6.23 zeigt die Temperatur nach dem Katalysatorpaket, S und X jeweils gegen die Manteltemperatur T_{Mantel} nach 4 h Versuchszeit aufgetragen. Die zugehörigen Zahlenwerte sind Tabelle 6.15 zu entnehmen.

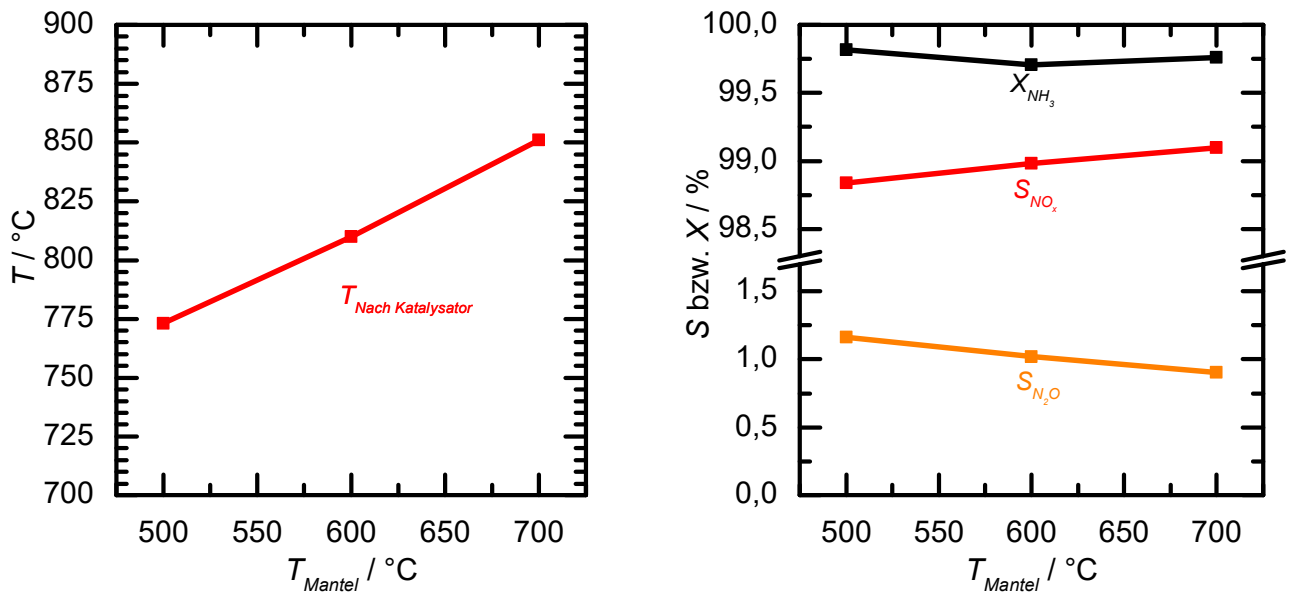


Abbildung 6.23: Einfluss der Manteltemperatur T_{Mantel} auf die Temperaturen nach dem Katalysatorpaket (links) und den NH_3 -Umsatz bzw. die Selektivitäten (rechts) jeweils nach 4 h Reaktionszeit.

Tabelle 6.15: Einfluss der Manteltemperatur T_{Mantel} auf verschiedene Reaktionsparameter nach 4 h Reaktionszeit.

Versuch	$T_{Mantel} / ^\circ C$	$T_{Nach\ Katalysator} / ^\circ C$	$X_{NH_3} / \%$	$S_{NO_x} / \%$	$S_{N_2O} / \%$
A4-10	500	773	99,8	98,8	1,2
A4-1	600	810	99,7	99,0	1,0
A4-11	700	851	99,8	99,1	0,9

Die Temperatur nach dem Katalysatorpaket zeigt einen linearen Zusammenhang mit der Manteltemperatur. Der Einfluss von T_{Mantel} auf $T_{Nach\ Katalysator}$ ist stärker ausgeprägt als bei der Variation der Feedgastemperatur. Die Beobachtung steht im Gegensatz zu der nahezu konstanten Temperatur nach dem Katalysator im 10 mm Reaktor (s. Kapitel 6.1.1.). Grund hierfür kann die geringere Verweilzeit des Gases im 10 mm Reaktor sein, die zu einer geringeren Beeinflussung der Gastemperatur durch den Reaktormantel führt. Durch die größere Verweilzeit im 30 mm Reaktor ist ein größerer Wärmeeintrag in das Gas möglich.

Auch im Gegensatz zu den Ergebnissen aus dem 10 mm Reaktor steht der Einfluss der Manteltemperatur auf die Selektivitäten. Im 10 mm Reaktor betrug die Verringerung der N_2O -Selektivität bei der Erhöhung der Manteltemperatur von 600 auf 700 °C noch ca. 1,5 %. Im hier dargestellten 30 mm Reaktor beträgt die Abnahme lediglich 0,1 %, was innerhalb der Messtoleranz

liegt und somit nicht als signifikant betrachtet werden kann. Lediglich die Betrachtung bei der Erhöhung von 500 auf 700 °C zeigt eine signifikante Abnahme von 0,3 % der N_2O -Selektivität. Die Betrachtung des Umsatzes zeigt über den gesamten Temperaturbereich keinen Einfluss.

Bei der Variation der Feedgastemperatur wurde die Möglichkeit für Versuche mit konstanter Temperatur hinter dem Katalysatorpaket bei Variation verschiedener anderer Parameter diskutiert. Im Gegensatz zur Feedgastemperatur scheint die Manteltemperatur als Steuergröße für solche Versuche ungeeignet. Hierfür sind zwei Gründe zu nennen: Zum einen ist die Regelung der Größe auf Grund des Edelstahlblocks, der als Heizmantel dient, zu träge. Der Mantel weist eine geringe Wärmeleitfähigkeit (im Vergleich zu z. B. Kupfer o.ä.) und eine hohen Wärmespeicherkapazität auf. Zum anderen beeinflusst - wenn auch geringer als im 10 mm Reaktor - die Manteltemperatur das radiale Temperaturprofil der Netze. Durch Variation der Feedgastemperatur, unter der Annahme einer homogenen Temperaturverteilung im Fluid, findet kein Einfluss auf das Temperaturprofil der Netze statt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Selektivitäten im 30 mm Reaktor deutlich weniger von der Manteltemperatur abhängen als dies noch im 10 mm Reaktor in Ausbaustufe 1 der Fall war. Dies spricht für eine homogenere Temperaturverteilung auf den Katalysatornetzen und einem geringeren Einfluss der Wärmeverluste über die Reaktorwandung. Ein ideal adiabatischer Zustand ist hiermit noch nicht gegeben, aber eine Vergleichbarkeit, wie auch Kapitel 6.2.3. zeigt, mit industriellen Reaktoren ist möglich.

6.4.6. Einfluss der Netzanzahl

Der Einfluss der Anzahl an Katalysatornetzen wurde für ein, vier und acht Webnetze des Typs Web-90/10-76 untersucht. Die weiteren Bedingungen sind Tabelle 9.3 im Anhang zu entnehmen. Abbildung 6.24 zeigt die Temperatur nach dem Katalysatorpaket, S und X jeweils gegen die Anzahl an Katalysatornetzen N_{Netze} nach 4 h Versuchszeit aufgetragen. Die zugehörigen Zahlenwerte sind Tabelle 6.16 zu entnehmen.

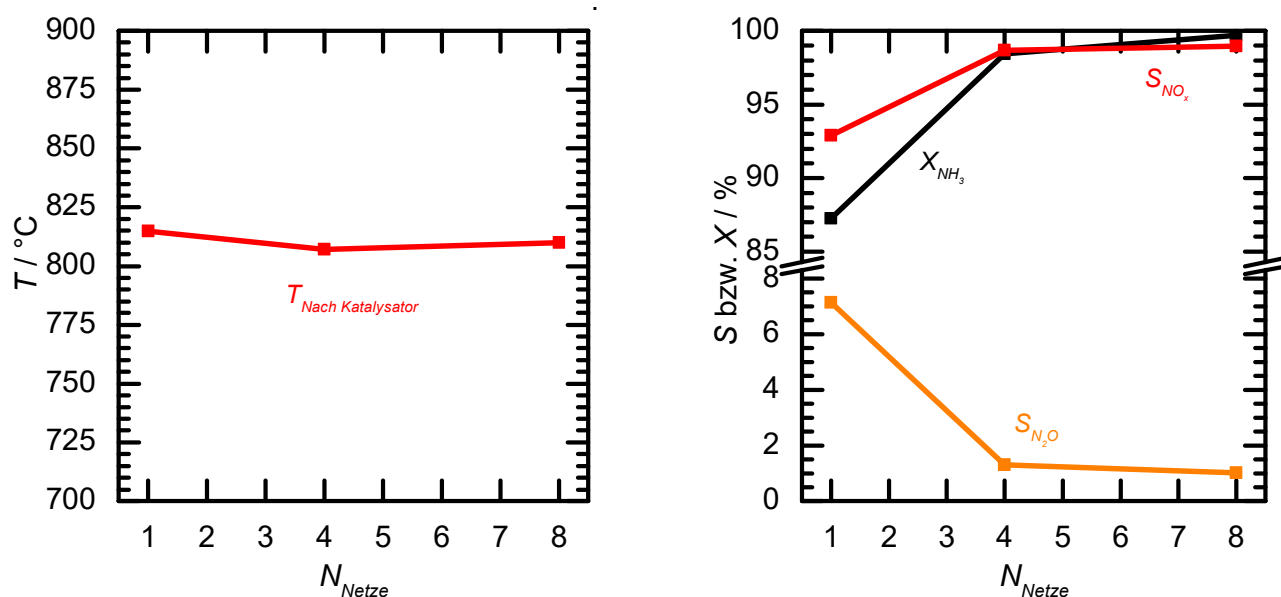


Abbildung 6.24: Einfluss der Netzanzahl N_{Netze} auf die Temperaturen nach dem Katalysatorpaket (links) und den NH_3 -Umsatz bzw. die Selektivitäten (rechts) jeweils nach 4 h Reaktionszeit.

Tabelle 6.16: Einfluss der Netzzahl N_{Netze} auf verschiedene Reaktionsparameter nach 4 h Reaktionszeit.

Versuch	N_{Netze}	$T_{\text{Nach Katalysator}}$ / °C	X_{NH_3} / %	S_{NO_x} / %	$S_{\text{N}_2\text{O}}$ / %
A4-12	1	815	87,3	92,9	7,1
A4-13	4	807	98,4	98,7	1,3
A4-11	8	810	99,7	99,0	1,0

Die Resultate zeigen, dass der ersten Netzlage eine entscheidende Bedeutung in der Ammoniakoxidation zukommt. 87,3 % des Ammoniaks werden an der ersten Netzlage umgesetzt. Nach vier Netzlagen beträgt der Ammoniakumsatz mehr als 98 %. Deutlich wird auch der Einfluss der Netzzahl auf die Selektivität der Reaktion. Ein einzelnes Netz zeigt eine vergleichsweise hohe N_2O -Selektivität, wohingegen nach vier Netzen nur noch ein geringer Unterschied zum vollen Netzpaket festzustellen ist.

Auf Grund der großen Wärmemenge, die am ersten Netz durch Reaktion erzeugt wird, sollte dort thermodynamisch von einer geringeren N_2O - und einer höheren NO -Selektivität ausgegangen werden. Andererseits ist dort die größte Menge an N-Spezies auf der Katalysatoroberfläche zu erwarten, sodass die Bildung von N_2O kinetisch begünstigt wird. Nicht außer Acht gelassen werden dürfen bei Versuchen ohne Vollumsatz mögliche Sekundärreaktionen von nicht abreagiertem Ammoniak mit Produkten (Reaktionen s. Kapitel 3.3.). Zumeist wird hierbei thermodynamisch stabiles N_2 gebildet. Auch ist die Bildung von N_2O in der Gasphase denkbar. Die hohe Gastemperatur in Kombination mit reaktiven Spezies (NO , NO_2 und NH_3) kann zu unselektiven Reaktionen führen. Gasphasenreaktionen bei der Ammoniakoxidation wurde bislang eine untergeordnete Rolle zugewiesen (s. z. B. [War2013]), allerdings wurden auch keine Untersuchungen unter industriellen Bedingungen mit einem Teilumsatz an NH_3 durchgeführt. Hauptgrund hierfür ist die mögliche Bildung von Ammoniumnitrat aus Ammoniak und NO_2 , deren Vermeidung apparativ aufwendig ist.

Unter der Annahme, dass es keine oder nur vernachlässigbare Gasphasenreaktionen gibt und somit die bestimmte N_2O -Selektivität ausschließlich vom ersten Netz stammt, kann auf eine Zersetzung von N_2O an folgenden Netzen geschlossen werden. Diese Annahme bedingt eine Readsorption von N_2O am Katalysator, deren Rolle in den bisherigen Mechanismen unterschiedlich bewertet wird. Sowohl Rebrov et al. als auch Krähnert et al. berücksichtigen in ihren Vorschlägen keine Readsorption [Reb2002, Reb2003a, Kra2005, Kra2008]. Scheibe et al. konnten unter UHV Bedingungen keine N_2O -Bildung beobachten und schlossen weder die Bildung noch die Zersetzung in ihr Modell mit ein [Sch2005, Sch2005a]. Nur das ausführliche Modell von Traversac [Tra2007] berücksichtigt eine mögliche Readsorption.

Denkbar sind auch Reaktionen mit dem Reaktorstahl und/oder Pt-Ablagerungen auf diesem durch Pt-Austrag aus den Netzen. Auf Grund der Kapillarprobennahme in der Reaktormitte und lediglich 2 cm hinter den Netzen, ist ein möglicher Einfluss auf die gemessenen Werte als gering zu betrachten.

Durch die Variation der Netzzahl konnte die entscheidende Rolle des ersten Netzes als Ort des größten Ammoniakumsatzes gezeigt werden. Die hohen N_2O -Konzentrationen nach dem ersten Netz können als ein Indiz für Readsorption von N_2O an den folgenden Netzen (und dessen Zersetzung dort) gedeutet werden. Dieser Vorgang ist bisher in der Literatur weitgehend vernachlässigt worden. Hiermit ist auch die Frage nach der Existenz und des Einflusses von möglichen Gasphasenreaktionen in den Netzzwischenräumen verbunden, die ebenfalls nicht abschließend geklärt ist. Durch die Möglichkeit

mit dieser Apparatur und Analytik auch Versuche unter partiellem Umsatz durchzuführen, kann dieser Frage in folgenden Arbeiten nachgegangen werden.

6.4.7. Einfluss des Drahtdurchmessers

Der Einfluss des Drahtdurchmessers der Katalysatornetze wurde für drei Durchmesser (60, 76 und 85 μm) in Webnetzpaketen untersucht. Die weiteren Bedingungen sind Tabelle 9.3 im Anhang zu entnehmen. Abbildung 6.25 zeigt die Temperatur nach dem Katalysatorpaket, S und X jeweils gegen den Drahtdurchmesser d_{Draht} nach 4 h Versuchszeit aufgetragen. Die zugehörigen Zahlenwerte sind Tabelle 6.17 zu entnehmen.

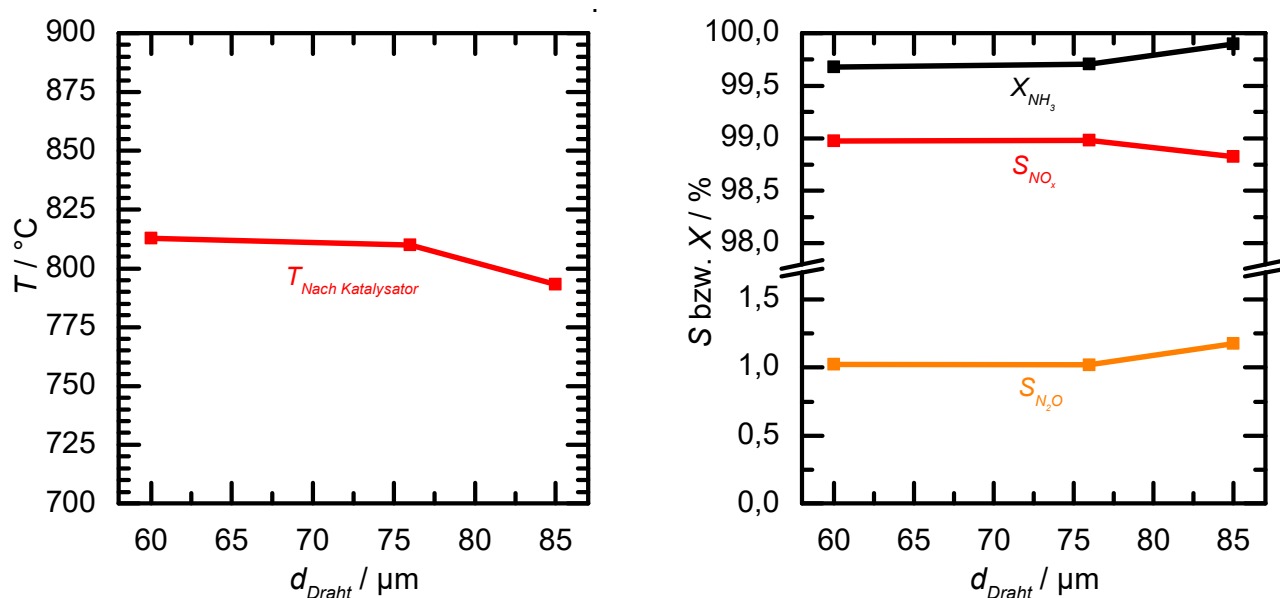


Abbildung 6.25: Einfluss des Drahtdurchmessers d_{Draht} auf die Temperaturen nach dem Katalysatorpaket (links) und den NH_3 -Umsatz bzw. die Selektivitäten (rechts) jeweils nach 4 h Reaktionszeit.

Tabelle 6.17: Einfluss des Drahtdurchmessers d_{Draht} auf verschiedene Reaktionsparameter nach 4 h Reaktionszeit.

Versuch	$d_{\text{Draht}} / \mu\text{m}$	$T_{\text{Nach Katalysator}} / ^{\circ}\text{C}$	$X_{\text{NH}_3} / \%$	$S_{\text{NO}_x} / \%$	$S_{\text{N}_2\text{O}} / \%$
A4-14	60	813	99,7	99,0	1,0
A4-1	76	810	99,7	99,0	1,0
A4-15	85	793	99,9	98,8	1,2

Die Resultate zeigen einen geringen Einfluss des Drahtdurchmessers auf den Verlauf der Reaktion hin. Auffällig ist die Abnahme der Temperatur nach dem Katalysator und damit verbunden eine geringe Zunahme der N_2O -Selektivität für 85 μm Drahtdurchmesser, was auf eine bessere Wärmeleitung durch den größeren Drahtdurchmesser hindeuten kann. Dadurch kann die Reaktionswärme leichter zur Reaktorwandung abgeführt werden und somit zur Abkühlung des Netzes führen.

Tabelle 6.18 zeigt die Netzparameter der einzelnen Webnetze. Die Berechnung erfolgte analog zu der in Kapitel 4.5.1. und im Anhang für das Webnetz mit einem Drahtdurchmesser von 76 μm gezeigten.

Tabelle 6.18: Katalysatorparameter (β : Flächengewicht, ε : Porosität, A_{Kat} : Katalysatoroberfläche je Netzoberfläche) der drei verglichenen Webnetze mit 60, 76 und 85 μm Drahtdurchmesser.

Netz	d_{Draht} / μm	β / g m^{-2}	ε / %	A_{Kat} / $\text{cm}^2 \text{cm}^{-2}$
Web-90/10-60	60	ca. 370	85,0	1,20
Web-90/10-76	76	ca. 600	80,8	1,54
Web-90/10-85	85	ca. 750	78,5	1,72

Der um 0,2 % höhere Umsatz für den 85 μm Draht kann auf eine größere Katalysatoroberfläche A_{Kat} zurückgeführt werden. Dagegen ist zwischen dem 60 und dem 76 μm Draht kein Unterschied im Umsatz zu erkennen, obwohl der Zuwachs an Katalysatoroberfläche stärker als der von 76 auf 85 μm ist. Außerdem ist die Porosität ε des 60 μm größer als die des 76 μm Webnetzes. Das daraus resultierende größere, freie Volumen lässt zusätzlich einen geringeren Umsatz beim Netz mit kleineren Drahtdurchmesser erwarten. Dies wurde hier jedoch nicht beobachtet. Bereits die Gesamtoberfläche des Netzpaketes mit dem kleinsten Drahtdurchmesser reicht aus, um nahezu Vollumsatz zu erreichen. Der geringe Anstieg über alle drei Drahtdurchmesser kann auf eine größere Katalysatoroberfläche A_{Kat} und eine sinkende Porosität ε zurückgeführt werden. Die Signifikanz ist allerdings als gering zu betrachten.

Zusammenfassend kann der Einfluss des Drahtdurchmessers bei Webnetzen als gering im betrachteten Bereich von 60 bis 85 μm beschrieben werden. Industriell kommen Stricknetze mit unterschiedlichen Drahtdurchmessern zum Einsatz. Inwiefern die hier erhaltenen Ergebnisse auf Stricknetze übertragbar sind, kann an dieser Stelle nicht abschließend bestimmt werden. Gleiches gilt für den Einsatz unterschiedlicher Drahtdurchmesser in Netzpaketen. Häufig werden die ersten Netze mit einem größeren Drahtdurchmesser ausgestattet, um den dort am stärksten ausgeprägten Platinaustrag zu kompensieren und längere Kampagnendauern zu ermöglichen. Die leicht höheren N_2O -Selektivitäten für 85 μm Drahtdurchmesser in dieser Studie deuten allerdings darauf hin, dass die längeren Kampagnendauern durch eine höhere N_2O -Selektivität in den ersten Netzlagen erkaufte werden.

6.4.8. Variation der An- und Abfahrbedingungen auf das Katalysatorpaket

Aufbauend auf den Ergebnissen aus der vorhergehenden Ausbaustufe 3, soll in dieser Ausbaustufe das Vorhandensein und der mögliche Einfluss der Katalysatorhistorie weitergehend untersucht werden. Hierfür wurden zwei Versuchsreihen mit je zwei aufeinanderfolgenden Versuchen durchgeführt. Bei der ersten Versuchsreihe, als Vergleichsversuch, wurde das Netzpaket sowohl in Luft an- als auch abgefahren. Zwischen den beiden Versuchen wurde der Reaktor nicht geöffnet und nach Abkühlen wurde das Netzpaket im Inertgasstrom des Reaktors bis zum Start des zweiten Versuchs gelagert. Für die zweite Versuchsreihe wurde analog verfahren. Der Unterschied bestand darin, dass das Netzpaket in Stickstoff an- und abgefahren wurde. Dadurch sollte die mögliche Bildung von Pt- bzw. Rh-Oxiden durch den anwesenden Sauerstoff beim An- und Abfahren vermieden werden. Auch bei dieser Versuchsreihe folgten beide Versuche aufeinander und der Reaktor wurde zwischen den Versuchen nicht geöffnet. Die weiteren Bedingungen sind Tabelle 9.3 im Anhang zu entnehmen.

Abbildung 6.26 zeigt links den Verlauf von Selektivitäten und Ammoniakumsatz gegen die Versuchszeit der beiden Versuche, die unter Luft an- und abgefahren wurden. Rechts sind die beiden unter N_2 an- und abgefahrenen Versuche dargestellt.

Es gilt: ■: 1. Versuch A4-1 bzw. A4-17 ♦: 2. Versuch A4-16 bzw. A4-18.

Es wurden je elf Werte (je fünf Werte vor und nach sowie der Wert bei exakt bei der angegebenen Versuchszeit) gemittelt. Dies entspricht einen Zeitraum von je 55 s.

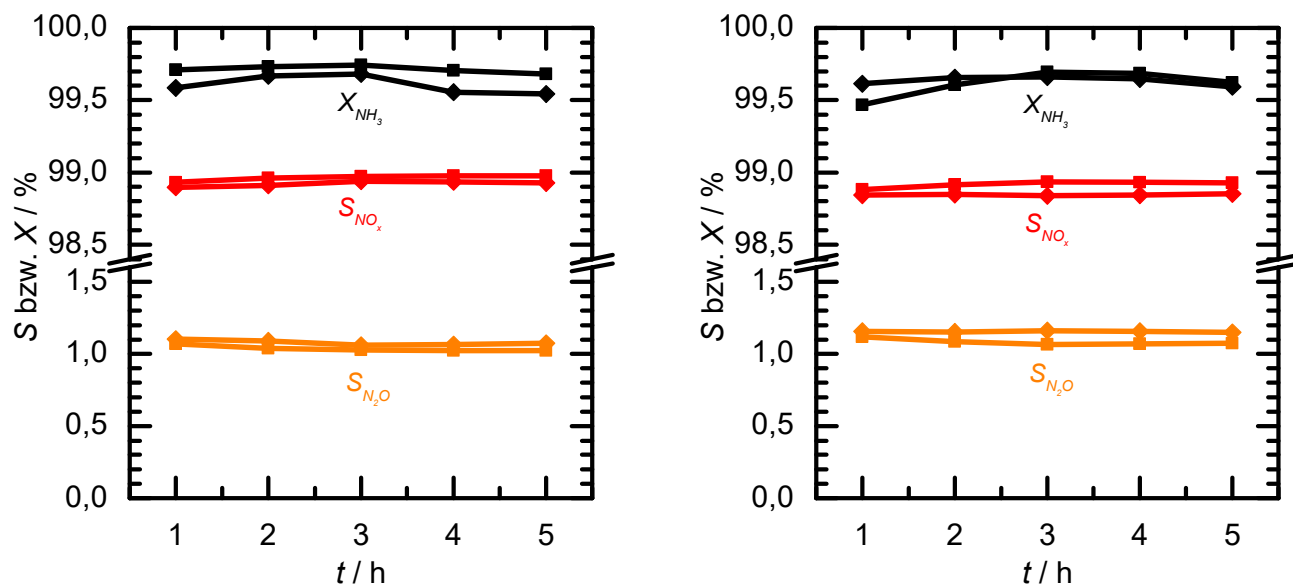


Abbildung 6.26: Selektivitäten und Ammoniak-Umsatz gegen die Versuchszeit von wiederverwendeten Netzen mit unterschiedlichen Medien beim An- und Abfahren. Links: In Luftatmosphäre. Rechts: In N_2 -Atmosphäre. (jeweils: ■: 1. Versuch, ♦: 2. Versuch)

Tabelle 6.19 zeigt die zugehörigen Zahlenwerte für jeden dargestellten Messpunkt sowie die Differenzen in den N_2O -Selektivitäten ΔS_{N_2O} zwischen den Versuchen einer Versuchsreihe.

Tabelle 6.19: Selektivitäten und Ammoniak-Umsatz in Abhängigkeit der Versuchszeit von wiederverwendeten Netzen mit unterschiedlichen Medien beim An- und Abfahren.

Versuchszeit / h	Versuch	An- und Abfahr -Medium	Reihenfolge	X_{NH_3} / %	S_{NO_x} / %	S_{N_2O} / %	ΔS_{N_2O} / %
1	A4-1	Luft	1.	99,7	98,9	1,1	0,0
	A4-16	Luft	2.	99,6	98,9	1,1	
	A4-17	N_2	1.	99,5	98,9	1,1	0,1
	A4-18	N_2	2.	99,6	98,8	1,2	
2	A4-1	Luft	1.	99,7	99,0	1,0	0,1
	A4-16	Luft	2.	99,7	98,9	1,1	
	A4-17	N_2	1.	99,6	98,9	1,1	0,1
	A4-18	N_2	2.	99,7	98,8	1,2	
3	A4-1	Luft	1.	99,7	99,0	1,0	0,1
	A4-16	Luft	2.	99,7	98,9	1,1	
	A4-17	N_2	1.	99,7	98,9	1,1	0,1
	A4-18	N_2	2.	99,7	98,8	1,2	

Versuchszeit / h	Versuch	An- und Abfahr -Medium	Reihenfolge	X_{NH_3} / %	S_{NO_x} / %	S_{N_2O} / %	ΔS_{N_2O} / %
4	A4-1	Luft	1.	99,7	99,0	1,0	0,1
	A4-16	Luft	2.	99,6	98,9	1,1	
	A4-17	N ₂	1.	99,7	98,9	1,1	0,1
	A4-18	N ₂	2.	99,6	98,8	1,2	
5	A4-1	Luft	1.	99,7	99,0	1,0	0,1
	A4-16	Luft	2.	99,5	98,9	1,1	
	A4-17	N ₂	1.	99,6	98,9	1,1	0,0
	A4-18	N ₂	2.	99,6	98,9	1,1	

Die gezeigten Ergebnisse können die Beobachtungen aus der vorhergehenden Ausbaustufe nicht bestätigen. Sowohl für die Versuchsreihe mit Luft als auch für die Versuchsreihe mit N₂ als An- und Abfahrmedium lassen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen dem ersten und dem zweiten Versuch in den Selektivitäten und dem Ammoniakumsatz erkennen. Auch der direkte Vergleich der beiden zweiten Versuche zeigt nur einen geringen Unterschied in den Selektivitäten auf. Danach haben die unter N₂ an- und abgefahrenen Netze sogar eine geringfügig schlechtere N₂O-Selektivität im Vergleich zu den unter Luft an- und abgefahrenen Netzen. Die Relevanz dieses Unterschieds ist allerdings auch als gering zu betrachten.

Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass der Probennahmeort entscheidend für diese Beobachtung ist. Es deutet darauf hin, dass eine *end of pipe* Analytik, wie sie bis zur vorherigen Ausbaustufe verwendet wurde, nicht nur die Reaktion am Katalysator, sondern auch sekundäre Effekte detektiert.

Eine mögliche Erklärung hierfür stellt der Platinaustrag aus dem Katalysator dar. Dieser kann sich an den Reaktorwandungen abscheiden und somit dort zu Sekundärreaktionen führen. Die Katalysatorhülsen werden vor dem Einbau eines neuen Netzes immer gereinigt und mit feinem Schmirgelpapier von der obersten, dunkel verfärbten Stahlschicht befreit. Dies wurde zwischen den beiden Versuchen in Kapitel 6.3.1. nicht durchgeführt, da der Reaktor zwischen den Versuchen nicht geöffnet wurde. In dieser obersten Schicht kann aus dem Katalysator ausgetragenes und dort abgeschiedenes Platin enthalten sein. Dies kann dort ein zweites, katalytisch aktives System ausbilden, das zur Bildung von N₂O aus nicht abgereagtem NH₃ und/oder aus NO führen kann. Hierfür spricht auch, dass bei keiner vorhergehenden Ausbaustufe ein Restanteil an Ammoniak detektiert werden konnte. Durch die hier eingeführte Probennahme unmittelbar hinter den Katalysatorknetzen wird der Einfluss von solchen sekundären Reaktionen minimiert. Schöpp zeigte mittels CFD-Simulation, dass die durch die Kapillare entnommene Probe ausschließlich vom mittleren Teil der Netze stammt und nicht von den Randbereichen eingesogen wird [Sch2017].

Zusammenfassend widerlegen die Ergebnisse aus diesen Messungen die zuvor erhaltenen Ergebnisse in Ausbaustufe 3. Eine Katalysatorhistorie ist trotz Variation der Medien beim An- und Abfahren nicht zu erkennen, sodass diese Beobachtung auf sekundäre Reaktionen zurückgeführt werden kann. Darüber hinaus haben die Messungen die Notwendigkeit einer Probennahme unmittelbar nach dem Netzpaket aufzeigen können. *End of pipe*-Analytikmethoden, wie sie auch industriell üblich sind, können immer nur ein Gesamtbild aller Reaktionen und Effekte in einer Anlage geben. Zur Bestimmung der realen Effekte auf die Leistung von Netzkatalysatoren in der Ammoniakoxidation sind diese nicht geeignet. Ein Fakt der insbesondere für weitergehende Arbeiten zur Entwicklung von

kinetischen Modellen unter industriellen Bedingungen Beachtung finden sollte. Die harschen Reaktionsbedingungen, reaktiven Medien und der Platinaustrag führen zu einem hochkomplexen Verhalten in der heißen Reaktorzone. Entsprechend ist auch eine schnelle Produktkühlung ein entscheidender Faktor zur Unterbindung von unerwünschten Reaktionen.

6.4.9. Zusammenfassende Betrachtung Ausbaustufe 4

In dieser Ausbaustufe konnten diverse Einflussfaktoren auf die Pt-katalysierte Ammoniakoxidation untersucht werden. Dabei wurden sowohl Betriebsbedingungen wie auch Netzparameter variiert. Außerdem konnte die optimierte Probennahme über eine Quarzglaskapillare unmittelbar hinter dem Katalysatorpaket ihre Leistungsfähigkeit zeigen. Dadurch ist es möglich eine Entkopplung von Reaktionen am Katalysatornetz und sekundären Reaktionen (z. B. an der Reaktorwandung) zu erreichen. Im Folgenden werden die wichtigsten Erkenntnisse kurz zusammengefasst:

- Die Trennung von Reaktionen am Katalysator und Sekundärreaktionen konnte am Beispiel der aus Resultaten der Ausbaustufe 3 angenommenen Katalysatorhistorie gezeigt werden. Hierbei scheint es sich nicht, wie zuvor angenommen, um eine Verschlechterung der Katalysatoreigenschaften bei einem erneuten Anfahren der Anlage zu handeln, sondern viel mehr um Sekundärreaktionen. Grund können Pt-Ablagerungen an der Reaktorwandung sein, die durch den Pt-Austrag zu Stande kommen.
- Ein weiteres Ergebnis dieser Ausbaustufe ist die entscheidende Rolle des ersten Katalysatornetzes. Dieses trägt bereits zu einem Großteil des NH_3 -Umsatzes ($> 87\%$) bei. Die vergleichsweise hohe N_2O -Selektivität bei einem Versuch mit einem Netz wurde in zwei Richtungen diskutiert. Neben möglichen Gasphasenreaktionen, die zu N_2O führen, kann dieser Sachverhalt auch mit der großen Menge N-Spezies auf dem ersten Netz erklärt werden. Letztere bedingt jedoch Zersetzungsreaktionen von N_2O an folgenden Netzen, da die Ergebnisse für vier und acht Netze eine geringe Selektivität zu N_2O aufweisen. Diese Zersetzung müsste über eine Readsorption von N_2O an den folgenden Netzen verlaufen, die jedoch in bisherigen mechanistischen Modellen kaum berücksichtigt wird, was ein entscheidender Schwachpunkt bisheriger Modelle wäre. Somit könnte dies eine mögliche Erklärung sein, weshalb bisherige Modelle die industriellen Ergebnisse nur bedingt wiedergeben können.
- Messungen mit einem einzelnen Katalysatornetz oder unter anderen (z. B. Modellkatalysatoren) Bedingungen, die nicht zu einem vollen Umsatz an Ammoniak führen, sind erst durch diese Ausbaustufe ermöglicht worden. Hierfür ist ebenfalls die katalysatornahe Probennahme entscheidend, die weitere Reaktionen, insbesondere die Bildung von Ammoniumnitrat, unterbindet. Diese so geschaffene Möglichkeit wird als essentiell für die Entwicklung und Optimierung von mechanistischen und kinetischen Modellen unter industriellen Bedingungen angesehen.
- Wie zuvor für den 10 mm Reaktor konnte auch im 30 mm Reaktor ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Feedgastemperatur und Temperatur nach dem Katalysator gezeigt werden. Diese Stellgröße eignet sich demnach für eine Versuchsführung, bei der die Temperatur nach dem Katalysator - bei Variation verschiedener anderer Parameter - konstant gehalten werden soll. Die Temperatur hinter dem Katalysatorpaket hängt direkt mit dem Temperaturprofil des Katalysators zusammen. Entsprechend kann durch Regelung der Feedgastemperatur auf eine konstante Temperatur nach dem Katalysator ein konstantes

Temperaturprofil auf den Netzen erreicht werden. Thermodynamische und kinetische Einflüsse auf die Reaktion können dadurch entkoppelt werden.

- Im Unterschied zum 10 mm Reaktor ist der Einfluss der Manteltemperatur im 30 mm Reaktor geringer, was dem besseren Reaktoroberflächen- zu Volumenverhältnis zuzuschreiben ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Temperaturprofil auf den Netzen entsprechend homogener ist und dem industriellen, adiabatischen Fall näher kommt.
- Die Variationen von Druck, Strömungsgeschwindigkeit, Ammoniakvolumenanteil im Feed und der Drahtdurchmesser der Katalysatornetze zeigten entweder den aus industrieller Erfahrung bekannten oder keinen signifikanten Einfluss auf die Reaktion.

Zusammenfassend liegt nach der vierten Ausbaustufe eine Versuchsanlage vor, die sowohl Messungen unter industriellen (*operando*) als akademisch interessanten (bei nicht vollständigem Ammoniakumsatz) Bedingungen ermöglicht und reproduzierbare Messdaten online liefert. Die aus der Motivation der Arbeit hervorgehenden Anforderungen an eine solche Apparatur sind damit erfüllt.

6.5. Vergleich der Analytikmethoden: FTIR & QMS

In den Ausbaustufen 1 und 2 kam ein FTIR und in 3 und 4 ein QMS als Analytikmethode zum Einsatz. Zusammenfassend sollen die Erfahrungen sowie die Vor- und Nachteile der beiden Methoden verglichen werden. In den gezeigten Konfigurationen erheben sie jeweils online und nahezu in Echtzeit die Messwerte. Damit stellen sie eine Verbesserung zu der industriell noch weit verbreiteten nasschemischen Bestimmung der Säurekonzentration bzw. der Bestimmung von NO_x und N₂O im Prozessabgas der Absorptionskolonne dar.

Die Nutzung einer FTIR-Analytik ist naheliegend, da diese sowohl industriell als auch in wissenschaftlichen Arbeiten (z. B. [Tra2007]) zum Einsatz kam und kommt. Die Methode hat allerdings auch Grenzen. Hauptnachteil der Methode ist die nicht vorhandene Möglichkeit Stickstoff zu quantifizieren. Dieser kann nur aus der Bilanzierung berechnet werden.

Daneben ist die Kalibrierung vergleichsweise aufwendig (Mehrpunktkalibrierung). Um einen weiten Konzentrationsbereich abzudecken, ist die Nutzung verschiedener Banden für unterschiedliche Konzentrationsbereiche notwendig. Hinzu kommen Interferenzen zwischen den verschiedenen Komponenten (z. B. NO und H₂O). Der hohe Wasseranteil von ca. 15 % (L L⁻¹) stellt eine besondere Herausforderung für die Auswerteroutine dar. Durch diesen werden die Basislinien der Banden z. T. angehoben und/oder die IR-Banden verbreitert, sodass falsche, zu große Volumenanteile resultieren. Eine entsprechende Implementierung einer Basislinienkorrektur ist notwendig, um korrekte Werte zu erhalten. Diese Probleme treten nur unter industriellen Bedingungen auf. Traversac nutzte ebenfalls FTIR-Analytik. Allerdings betrug der Anteil an Ammoniak im Feed in [Tra2007] lediglich 1000 ppm, woraus maximal 1500 ppm (L L⁻¹) H₂O entstehen können. Unter diesen Bedingungen ist eine FTIR-Analytik deutlich weniger aufwendig.

Ein weiterer Punkt den es bei der FTIR-Analytik zu beachten gilt, ist die Temperierung der Messzelle. Diese muss homogen erfolgen und mindestens 200 °C betragen können. Niedrigere Temperaturen oder eine inhomogene Beheizung mit kalten Stellen können zur Zerstörung der Spiegel und Fenster führen. Bei nicht vollständigem Umsatz von Ammoniak kann unterhalb von 200 °C Ammoniumnitrat gebildet werden, das sowohl Spiegel als auch Fenster angreift. Bei noch tieferen Temperaturen besteht die Gefahr der Kondensation von Salpetersäure, die ebenfalls Zelle, Spiegel und Fenster angreifen kann. Auch vergoldete Spiegel schützen hierbei nicht unbedingt, da die Goldschicht häufig zu dünn ist und

die Salpetersäure hindurchdiffundieren kann. Abbildung 6.27 zeigt einen handelsüblichen, vergoldeten Spiegel, auf den ein Tropfen konzentrierter Salpetersäure für 15 Minuten bei Raumtemperatur eingewirkt hat.

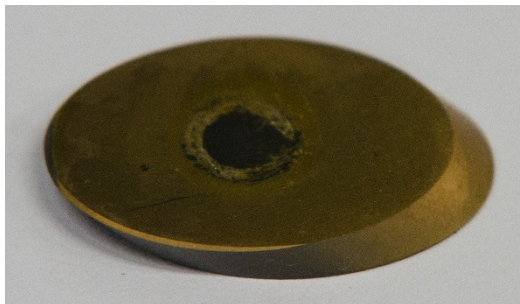


Abbildung 6.27: Probe eines vergoldeten Spiegels für FTIR-Messzellen auf den ein Tropfen konzentrierter Salpetersäure für 15 min bei Raumtemperatur eingewirkt hat.

Das Bild zeigt die Beschädigung der Vergoldung durch die Salpetersäure. Vermutlich diffundiert diese durch die dünne Goldschicht und löst das Trägermaterial heraus, was zu der Beschädigung des Spiegels führt. Lediglich Spezialbeschichtungen, wie die hier angewendete Yttriumoxid-Beschichtung, können einen Schutz gegen diese Bedingungen bieten. Neben der Temperatur muss der Druck in der Analysekommer konstant gehalten werden. Dies ist insbesondere beim An- und Abfahren der Anlage eine Herausforderung und kann z. B. über eine zweite Druckstufe, wie sie in der vorliegenden Arbeit realisiert wurde, umgesetzt werden (s. Fließbilder der Ausbaustufen 1 und 2 im Anhang).

Eine Bewertung der Messergebnisse kann anhand der Elementbilanzen erfolgen. Betrachtet werden die Elementbilanzen von Stickstoff EB_{N_2} und Wasserstoff EB_{H_2} . Die Berechnung erfolgt gemäß den Gleichungen in Kapitel 4.8. Als Beispiel dient der Verlauf der Elementbilanzen für den Versuch A1-4, der einen Standardversuch, bezogen auf die Versuchsbedingungen, im 10 mm Reaktor darstellt. Die Elementbilanzen aller Messungen mit dem FTIR zeigten einen ähnlichen Verlauf und Werte. In Abbildung 6.28 sind die Elementbilanzen gegen die Versuchszeit aufgetragen.

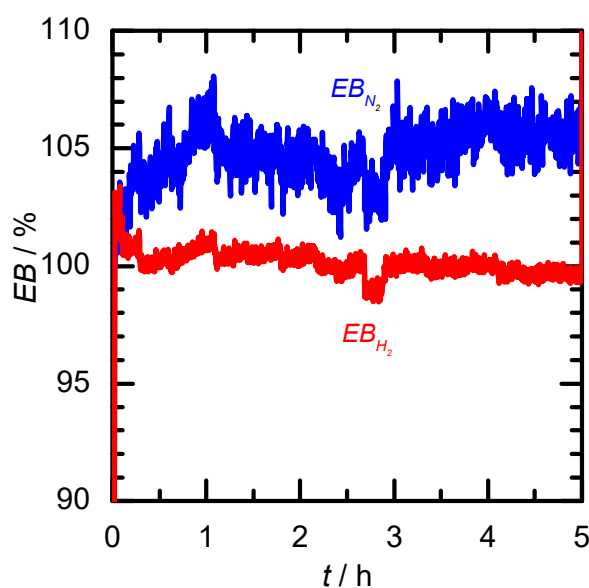


Abbildung 6.28: Elementbilanzen von N_2 und H_2 für den Versuch A1-4 gegen die Versuchszeit aufgetragen.

Auf die Auftragung der O_2 -Bilanz wurde verzichtet, da der nötige Restsauerstoffgehalt nach der Reaktion nicht durch Messung bestimmt werden kann.

Der Verlauf zeigt, dass die N_2 -Elementbilanz bei ca. 105 % über den gesamten Versuch liegt. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Summe der stickstoffhaltigen Produkte größer als die eingesetzte NH_3 -Menge ist. Die Menge an Ammoniak wird durch MFCs mit einer entsprechenden Messungengenauigkeit bestimmt. Unter Berücksichtigung des Messfehlers des FTIR, ist eine Abweichung von ca. 5 % im Rahmen der Erwartung. Die Elementbilanz des Wasserstoffs zeigt einen stabileren Verlauf im Vergleich zur N_2 -Elementbilanz. Die H_2 -Elementbilanz folgt aus der Betrachtung von zugeführtem Ammoniak und Wasser nach dem Reaktor. In die Stickstoffelementbilanz fließen drei Produkte (NO , NO_2 und N_2O) ein. Durch die Abhängigkeit von mehreren Produkten ergibt sich die größere Schwankung. Zu erkennen sind außerdem simultane Änderungen beider Größen, wie z. B. kurz vor Erreichen von 3 h Reaktionszeit. Diese Änderungen sind durch die manuelle Druckregulierung im FTIR bedingt.

Aus der Massebilanz kann ein Fehler der FTIR-Messungen für alle Stickstoffkomponenten im Bereich von ca. 5 % angenommen werden. Größte Fehlerquelle ist die Kalibrierung des FTIR. Die Mehrpunktkalibrierung benötigt eine große Zahl von Gasmischungen, die am einfachsten durch Mischung mittels MFCs hergestellt werden können. Dadurch wird jedoch ein größerer Fehler im Vergleich zur Nutzung von Kalibriergasen bzw. Prüfgasen eingegangen. Lokale Konzentrationsunterschiede durch nicht vollständige Vermischung und die Messgenauigkeit der MFCs müssen ebenfalls berücksichtigt werden.

Die QMS-Analytik bietet hingegen den Vorteil einer einfachen Einzelpunktkalibrierung. Diese ist auf Grund der linearen Abhängigkeit der Ionenströme vom Volumenanteil möglich. Dadurch kann auf Prüfgase zurückgegriffen werden. Die geringen Drücke (UHV) in der Analysekommer in Kombination mit einer homogenen Beheizung der Einlasskapillare und -blende reduzieren außerdem die Gefahr von Schäden an der Analytik. Nicht zuletzt ermöglicht die QMS auch die Quantifizierung von N_2 und O_2 und damit geschlossene Elementbilanzen für alle Elemente. Ihre Messgeschwindigkeit erlaubt zudem transiente Messmethoden und damit die Untersuchung von instationären Vorgängen wie dem An- und Abfahren der Anlage.

Die Reproduzierbarkeit der QMS-Ergebnisse konnte bereits in den Kapiteln 6.3.1. und 6.4.8. gezeigt werden. Dabei traten für gleiche Versuchsbedingungen nur minimale Unterschiede in den gemessenen Werten auf. Zusätzlich werden, wie zuvor für die FTIR-Analytik, die Elementbilanzen betrachtet. Dies wird anhand des Versuchs A4-1 durchgeführt, der als Referenz für die weiteren Versuche in Ausbaustufe 4 diene. Abbildung 6.29 zeigt den Verlauf der Elementbilanzen gegen die Versuchszeit aufgetragen für diesen Versuch. Neben den Elementbilanzen von N_2 und H_2 kann mittels QMS-Analytik auch die Elementbilanz von O_2 bestimmt werden.

Die Grafik zeigt eine Stickstoffbilanz im Bereich 99 % mit nur geringer Schwankung. Die Elementbilanzen von Wasserstoff und Sauerstoff liegen im Bereich von 93 bis 95 %. Insbesondere bei der H_2 -Bilanz treten größere Schwankungen auf, was auf die Berechnungsmethodik von Wasser und Ammoniak (s. Kapitel 4.8.2.) zurückzuführen ist. Insgesamt zeigen die Elementbilanzen, dass die QMS-Analytik deutlich weniger abhängig von äußeren Einflüssen wie z. B. Druck ist als die FTIR-Analytik.

Neben den höheren Kosten für ein Prozess-QMS im Vergleich zu einem online FTIR mit Gasmesszelle, hat auch die QMS-Analytik einige Nachteile in Bezug auf die Untersuchung der Ammoniakoxidation.

Die größte Herausforderung in Bezug auf die QMS stellt die Entwicklung einer geeigneten Messroutine dar (s. Kapitel 4.8.2.). Hauptgrund sind die überlagerten Ionenströme durch die ähnlichen Zerfallsmuster aller N-haltigen Komponenten. Zusätzlich zeigen CO_2 und N_2O nahezu identische

Zerfallsmuster. Eine Lösung dieser Messaufgabe mit einer Standardsoftware war nicht möglich, weshalb eine eigene Routine entwickelt und implementiert wurde.

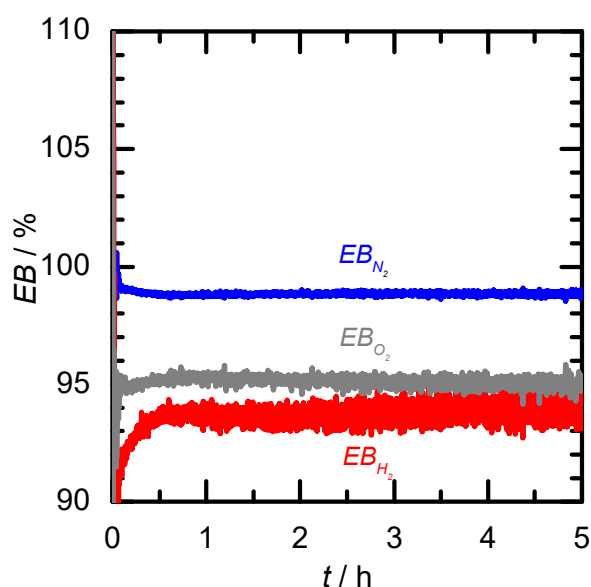


Abbildung 6.29: Elementbilanzen von N₂, H₂ und O₂ für den Versuch A4-1 gegen die Versuchszeit aufgetragen.

Der SEV-Detektor des QMS unterliegt einem zunehmenden Sensitivitätsverlust (Drift), der entsprechend durch einen Driftfaktor D_{MS} berücksichtigt werden muss. Dieser begrenzt die Messzeit mit einer Kalibrierung. Wenn D_{MS} einen zu großen Wert annimmt, muss die SEV-Spannung angepasst werden, was eine Neukalibrierung nötig macht. Ein solcher Effekt tritt bei der FTIR-Analytik nicht auf. Im Vergleich konnte mit beiden Geräten über zwei bis drei Monate gemessen werden. Eine Kontrolle erfolgte zwischenzeitlich mit Prüfgasen bzw. Gasmischungen mit bekannten Anteilen.

Letztlich benötigt die QMS für die hier vorgestellte Auswerteroutine einen internen Standard, der bei der FTIR nicht benötigt wird. Das in der Luft enthaltene Argon bietet sich hierfür an. Dadurch muss kein zusätzliches Gas zugemischt werden.

Zusammenfassend haben beide Methoden Vor- und Nachteile in Bezug auf die Untersuchung der Ammoniakoxidation an Pt-Netzkatalysatoren. Es konnte gezeigt werden, dass beide Methoden in der Lage sind, diesen Prozess unter industriellen Bedingungen online zu analysieren. Bei Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile überwiegen die Vorteile auf der Seite der QMS. Insbesondere die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und die weitgehende Unabhängigkeit von Parametern wie Druck und Temperatur sprechen für die QMS. Tabelle 6.20 stellt die Vor- und Nachteile beider Methoden im Überblick dar.

Tabelle 6.20: Vergleich der Analytikmethoden FTIR und QMS.

Parameter	FTIR	QMS
Kalibrierung	Aufwendig: 3-5 Punkte und ggf. Mehrbereich	1-Punkt-Kalibrierung mit Kalibriergasen
Stabilität der Kalibrierung	Ja, über Monate mit entsprechender Kontrolle	Ja, über Monate mit entsprechender Kontrolle
Interferenzen	Wasser und NO	s. Tabelle 4.14
Geschlossene Elementbilanzen	Nein	Ja
Messfehler	Unbestimmt: Kalibrierung über MFCs	< 100 ppm (L L ⁻¹) bezogen auf N ₂ O (s. Reproduktionsversuche)
Probennahme	Druckregulierter Bypass	Druckregulierter Bypass oder über Kapillare direkt im Reaktor
Messgeschwindigkeit	Ca. 10 s	< 10 s
Kosten	+	++
Interner Standard	Nein	Ja (Argon)

6.6. CFD-Simulation von Netzkatalysatoren

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der CFD-Simulation mit Netzkatalysatoren vorgestellt. Es wurden verschiedene Netzmodelle erstellt, die sich in Netzzahl und Netzorientierung unterscheiden. Außerdem wurden die Netze in einem 10 und einem 30 mm Reaktormodell betrachtet. Durch Variation verschiedener Parameter (Manteltemperatur, Feedgastemperatur und Strömungsgeschwindigkeit) soll ein tiefergehendes Verständnis für deren Einfluss auf den Reaktionsverlauf erhalten werden. Die Ergebnisse werden im folgenden Kapitel 6.7. mit experimentellen Daten verglichen. Die Modelle sowie die Parameter der Simulation wurden in Kapitel 5. eingeführt.

Die Auswertung erfolgt zunächst durch Vergleich der Ein-Netz-Modelle für den 10 und den 30 mm Reaktor. Dabei werden die Parameter Manteltemperatur und Feedgastemperatur variiert.

Anschließend werden die Ergebnisse zum Einfluss der Netzausrichtung an Hand von zwei Modellen mit jeweils acht Webnetzen vorgestellt und diskutiert.

Die Rohdaten (Volumenanteile) aller Modelle sind dem Anhang zu entnehmen. Die Berechnung von Umsatz und Selektivitäten erfolgte wie in Kapitel 4.8.1. (Variante für FTIR-Messung) vorgestellt. Wie bei den experimentellen Ergebnissen zuvor, zeigen die CFD-Simulationen keine Bildung von Stickstoff. Dieser Umstand wird in Kapitel 6.9. näher diskutiert. Bei den folgenden Auswertungen wurde deshalb auf die Aufführung der Stickstoffselektivitäten verzichtet.

6.6.1. Vergleich des 10 und des 30 mm Reaktors: Ein-Netz-Modell

Zunächst soll ein allgemeiner Vergleich der Ein-Netz-Modelle des 10 und des 30 mm Reaktors bei $T_{\text{Mantel}} = 700\text{ °C}$ und $T_{\text{Feed}} = 250\text{ °C}$ für den 10 mm bzw. $T_{\text{Feed}} = 180\text{ °C}$ für den 30 mm Reaktor

vorgenommen werden. Die Feedgastemperaturen folgen aus den Standardbedingungen der Reaktoren in der Versuchsanlage. Anschließend werden die Manteltemperatur im Bereich von 180 bis 700 °C und die Feedgastemperatur von 180 bis 350 °C variiert. Letztere erfolgt nur für den 10 mm Reaktor. Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit wird für den 10 mm Reaktor diskutiert, indem neben $u = 7,17 \text{ m s}^{-1}$ auch $u = 0,69 \text{ m s}^{-1}$ betrachtet wird, was der Strömungsgeschwindigkeit des 30 mm Reaktors entspricht.

Vergleich 10 mm und 30 mm Reaktor bei $T_{\text{Mantel}} = 700 \text{ °C}$

Die beiden Reaktordurchmesser werden bei den aus experimentellen Standard-Feedgastemperaturen von 250 °C im 10 mm und 180 °C im 30 mm Reaktor betrachtet.

Abbildung 6.30 zeigt die Temperaturen des Katalysators und des Fluids. Im Falle des Fluids wurde die Symmetrieebene des geviertelten Reaktors betrachtet. In diesen Bildern ist die Flussrichtung des Fluids von links nach rechts.

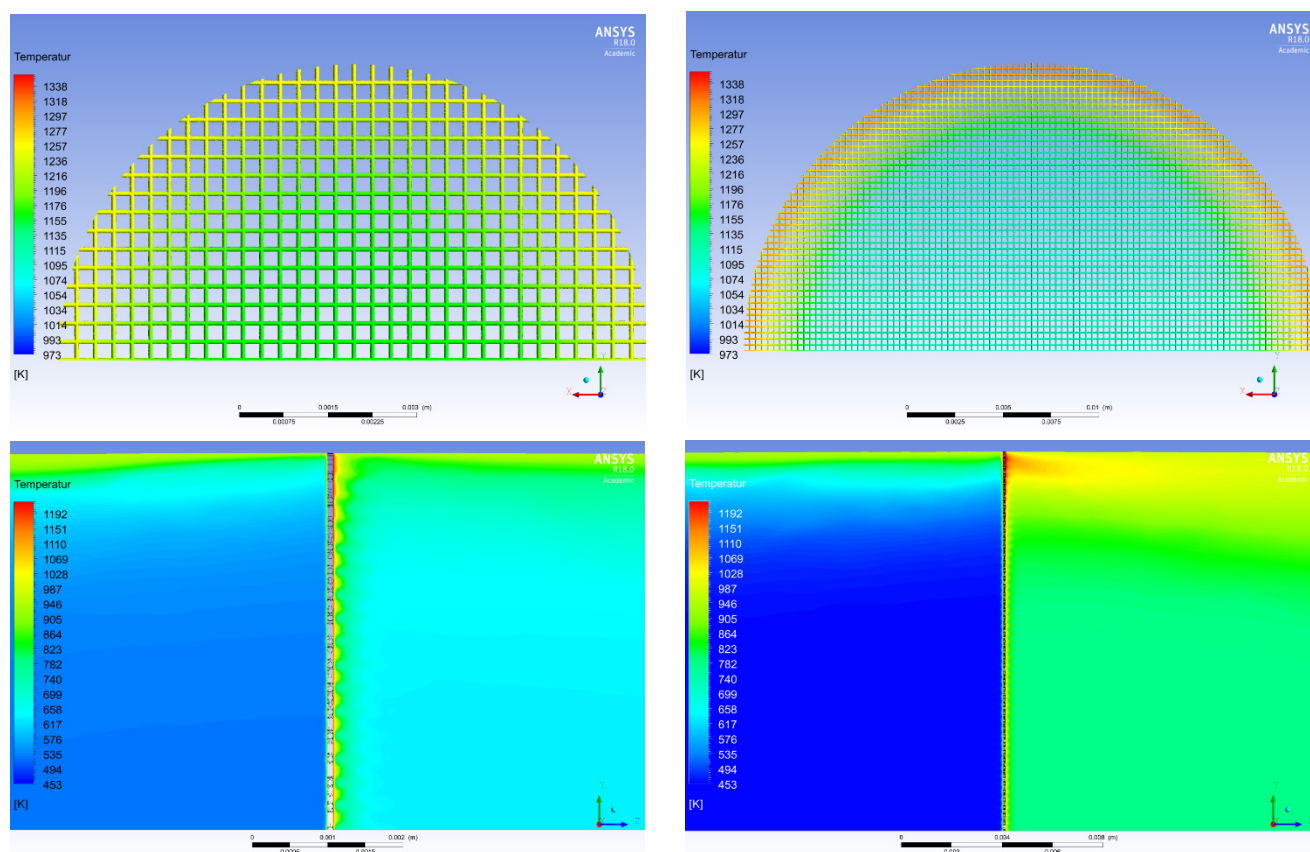


Abbildung 6.30: Temperaturen des Katalysatornetzes und des Fluids in einer Schnittebene für den 10 und den 30 mm Reaktor mit je einem Webnetz aus der CFD-Simulation. Links: 10 mm Reaktor. Rechts: 30 mm Reaktor. Oben: Katalysatornetze. Unten: Fluid. Strömungsrichtung: Links nach rechts.

Es ist zu erkennen, dass beide Netze zur Reaktorwandung hin eine höhere Temperatur aufweisen im Vergleich zur Netzmitte. Dies ist dem Heizmantel und dem konvektiven Austrag von Wärme über das Fluid zuzuschreiben. Bei Betrachtung der Fluidtemperatur ist eine Temperaturzunahme nach den Katalysatornetzen auf Grund der Reaktionswärme zu erkennen. Diese ist im 30 mm Reaktor deutlich ausgeprägter als im 10 mm Reaktor. Dies kann sowohl mit der längeren Kontaktzeit - auf Grund der geringeren Strömungsgeschwindigkeit - im 30 mm Reaktor als auch mit einem höheren Umsatz

zusammenhängen. Die Abbildungen zeigen auch den Einfluss des Heizmantels auf die Fluidtemperatur sowohl vor den Katalysatornetzen als auch nach diesen. Die Randtemperatur ist dabei stets höher.

Es ist zu erwarten, dass das Temperaturprofil des Netzes die örtlichen Selektivitäten beeinflusst. Abbildung 6.31 zeigt links die Temperaturprofile der Netze in beiden Reaktoren. Rechts sind die N_2O -Volumenanteile direkt hinter dem Netz gegen den normierten Reaktordurchmesser aufgetragen. Für beide Abbildungen wurde ein Draht über den gesamten Reaktordurchmesser betrachtet.

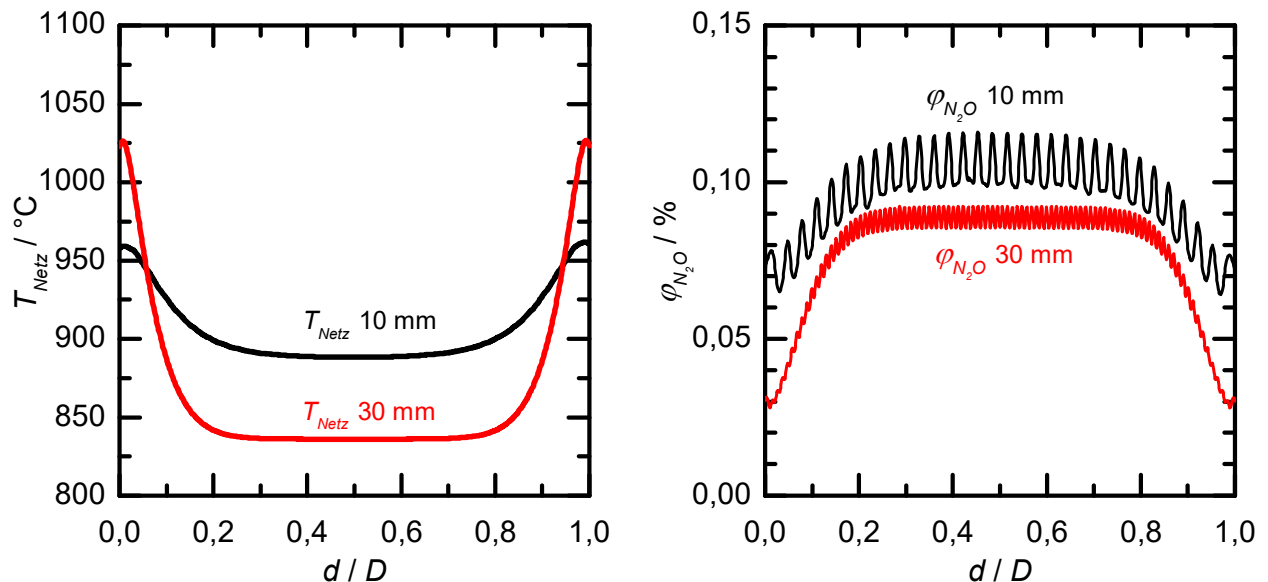


Abbildung 6.31: Links: Radiales Temperaturprofil der Katalysatornetze im 10 und im 30 mm Reaktor gegen den normierten Reaktordurchmesser. Rechts: N_2O -Volumenanteile direkt hinter einem Draht der Katalysatornetze im 10 und im 30 mm Reaktor gegen den normierten Reaktordurchmesser.

Die oszillierenden Werte für die N_2O -Volumenanteile sind auf Strömungsschatten unmittelbar hinter dem Katalysatornetz zurückzuführen. Im Bereich eines solchen Schattens, hervorgerufen durch die Kreuzung mit einem orthogonalen Draht, wird ein Maximum an Volumenanteil N_2O durchlaufen. Das Minimum liegt in der Mitte zwischen zwei Kreuzungen auf Grund der Verdünnung mit nicht abreagiertem Gas.

Beide Grafiken zeigen Randeffekte durch den Heizmantel. Die Temperatur im Randbereich liegt jeweils höher als in der Reaktormitte. Damit korreliert eine geringere Menge an gebildetem N_2O im Vergleich zur Reaktormitte. Die Temperatur in der Reaktormitte liegt im 30 mm Reaktor etwa 50°C unterhalb der des 10 mm Reaktors, was auf die kleinere Wärmeleitungsstrecke vom Heizmantel zur Reaktormitte im 10 mm Reaktor zurückgeführt werden kann. Damit wäre ein größerer Volumenanteil an gebildetem N_2O in der Reaktormitte des 30 mm im Vergleich zum 10 mm Reaktor zu erwarten. Dies ist jedoch nicht der Fall. Neben der Thermodynamik kommt also ein weiterer Einflussfaktor zum Tragen. Dieser ist die Strömungsgeschwindigkeit u , die den größten Unterschied zwischen beiden Reaktoren darstellt. Die Diskussion des Einflusses von u folgt im weiteren Verlauf dieses Kapitels. Zusammenfassend zum Einfluss des Temperaturprofils auf die N_2O -Bildung kann hier gesagt werden, dass im Randbereich die N_2O -Bildung von der Netztemperatur abhängig ist. Im Bereich der Reaktormitte ist eine Überlagerung von Temperatureinfluss und weiteren Parametern (u) zu erkennen. Im äußersten Randbereich ist ein leichtes Abfallen der Temperatur verbunden mit einem Anstieg der N_2O -Bildung zu erkennen. Dieser Effekt ist der Randbedingung (Wandtemperatur) der Simulation zuzuschreiben.

Zum Verständnis der komplexen Wärmeströme und –übergänge im Reaktor, sind die wichtigsten schematisch in Abbildung 6.32 für den 30 mm Reaktor dargestellt. Am Eingang des Reaktors (links) hat das Fluid eine Temperatur von 180 °C, die es durch Isolierung in diesem Reaktorbereich beibehält. Sobald das Fluid in den Bereich der Heizmanschette eintritt, die mit 700 °C betrieben wird, erhöht sich die Temperatur des Fluids im Randbereich durch die Wärmeleitung aus dem Heizmantel. Zusätzlich kann das Fluid durch Strahlungswärme von den Netzen aufgeheizt werden. Dieser Effekt wird jedoch in der Simulation vernachlässigt. Durch die im Bereich der Netze freiwerdende Reaktionsenthalpie steigen die Temperaturen der Netze und des Fluids. Die Netze erreichen dabei Temperaturen größer 700 °C und geben somit Wärme an den Heizmantel durch Wärmeleitung ab. Umso höher die Heizmanteltemperatur gewählt ist, umso geringer ist der zu erwartende Wärmeverlust über die Reaktorwandung. Gleichzeitig geben die Netze Wärme an das vorbeiströmende Fluid durch Konvektion ab, wodurch diese im Zentrum eine niedrigere Temperatur aufweisen als im Randbereich. Hinter den Katalysatornetzen wird das Fluid weiter durch Wärmeleitung aus dem Heizmantel aufgeheizt, sofern es nicht bereits eine Temperatur von über 700 °C nach der Reaktion erreicht hat. Auch hier kann das Fluid durch Strahlungswärme von den Netzen beeinflusst werden. Im Bereich des Kühlers wird die Wärme entsprechend über Wärmeleitung an die Wandungen (bzw. im Versuchsaufbau an die Kühlwendeln) abgegeben.

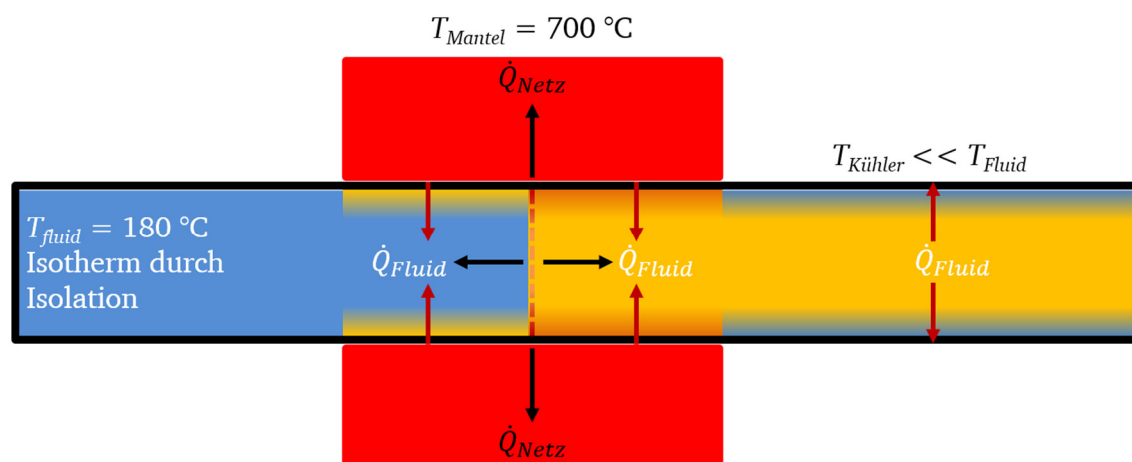


Abbildung 6.32: Schema der Wärmeübergänge im 30 mm Reaktor.

Abbildung 6.33 zeigt die Strömungsgeschwindigkeiten des Fluids vor und nach dem Katalysatornetz für beide Reaktordurchmesser.

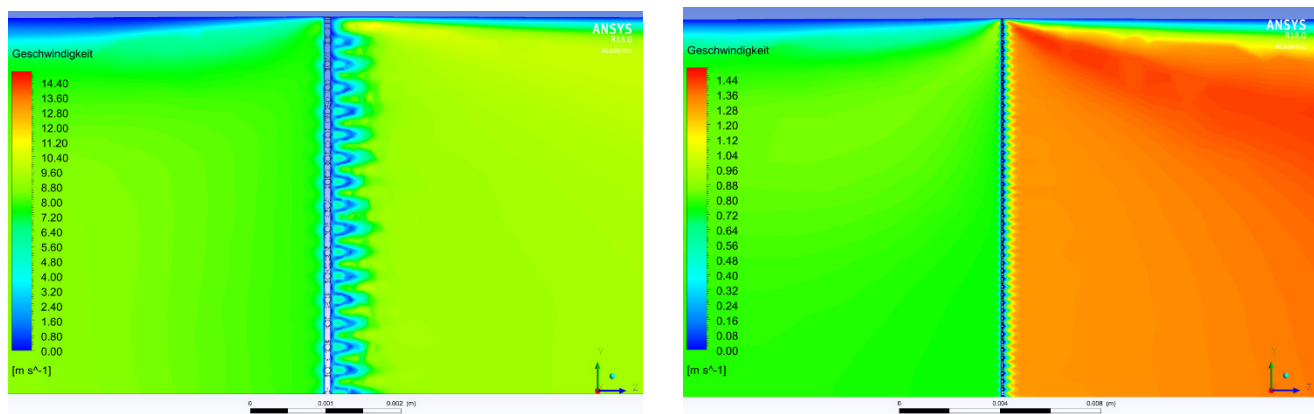


Abbildung 6.33: Strömungsgeschwindigkeit des Fluids in einer Schnittebene für den 10 und den 30 mm Reaktor mit je einem Webnetz aus der CFD-Simulation. Links: 10 mm Reaktor. Rechts: 30 mm Reaktor. Strömungsrichtung: Links nach rechts.

Die Grafiken zeigen eine Zunahme der Strömungsgeschwindigkeit hinter den Katalysatornetzen auf Grund der Temperaturerhöhung des Fluids. Zu beachten sind die unterschiedlichen Skalen beider Abbildungen. Zu erkennen sind außerdem die Strömungsschatten hinter den Netzen durch einzelne Drähte. Abbildung 6.34 zeigt eine Detailaufnahme der Strömungsgeschwindigkeit um zwei Drähte aus dem 30 mm Reaktor.

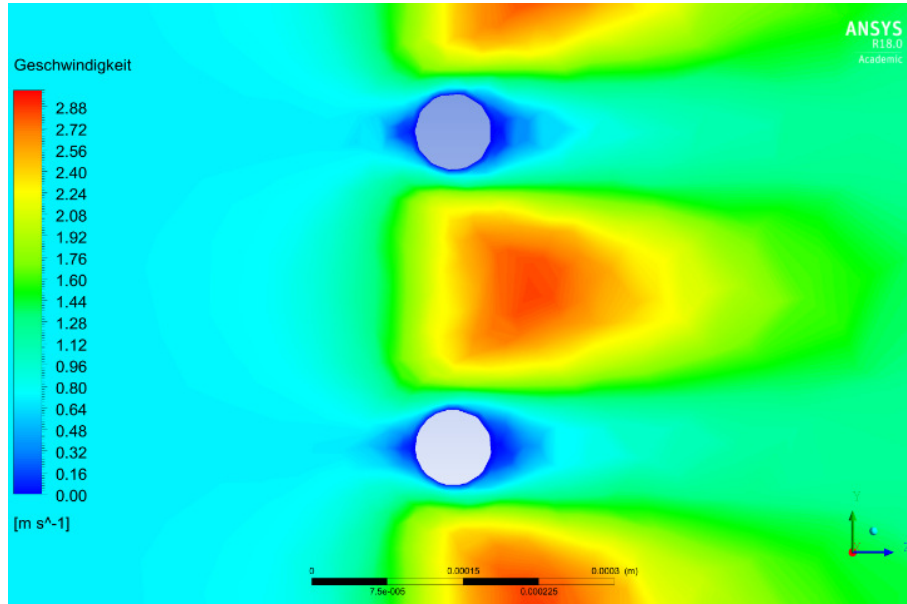


Abbildung 6.34: Strömungsgeschwindigkeit des Fluids in einer Schnittebene um zwei Drähte im 30 mm Reaktor mit einem Webnetz aus der CFD-Simulation. Strömungsrichtung: Links nach rechts.

Die Abbildung zeigt die Beschleunigung des Fluids zwischen zwei Drähten auf Grund der Querschnittsverengung und der Temperaturzunahme durch Reaktion. Zusätzlich sind die Strömungsschatten hinter den Drähten zu erkennen. Im Detail wird das Geschwindigkeitsprofil 2 mm vor und hinter dem Katalysator betrachtet. Abbildung 6.35 zeigt die Strömungsgeschwindigkeiten u vor und nach dem Katalysator im 10 mm (links) und 30 mm Reaktor (rechts) gegen den normierten Reaktordurchmesser aufgetragen.

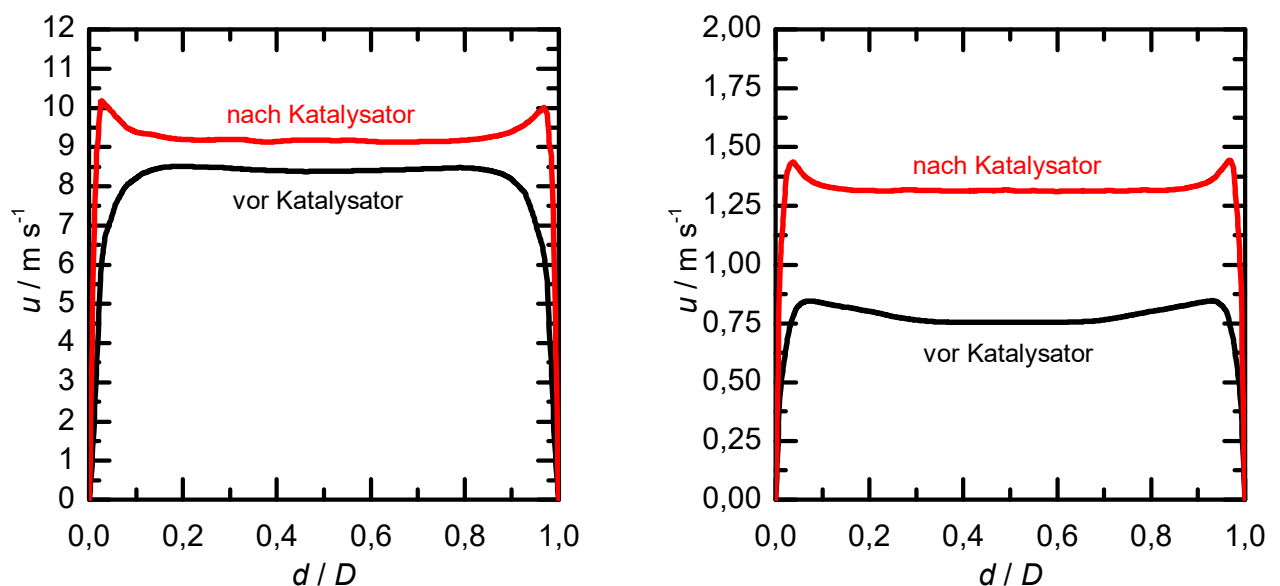


Abbildung 6.35: Radiale Strömungsprofile in der CFD-Simulation vor und nach einem Webnetz im 10 mm (links) bzw. 30 mm (rechts) Reaktor bei einer Manteltemperatur von 700 °C.

Die Strömungsprofile zeigen vor dem Katalysator ein Profil am Übergang zwischen laminarem und Pfropfenströmungsprofil. Im 30 mm Reaktor ist zudem die Geschwindigkeit in der Reaktormitte im Vergleich zu weiter außen gelegenen Bereichen niedriger. Die höhere Geschwindigkeit in den äußeren Bereichen ist der höheren Netztemperatur im Randbereich auf Grund des geringeren Wärmeverlusts durch den Heizmantel zuzuschreiben. Dieses Phänomen tritt nach dem Katalysator in beiden Reaktoren verstärkt auf, was zu einem inhomogenen Strömungsprofil führt.

Abbildung 6.36 zeigt den Volumenanteil an N_2O vor und nach dem Katalysatornetz.

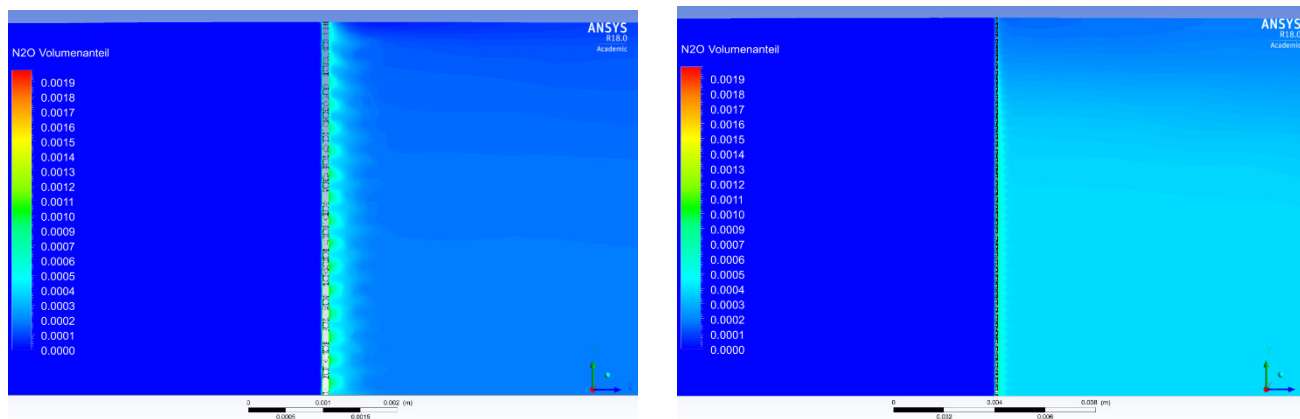


Abbildung 6.36: N_2O -Volumenanteile in einer Schnittebene für den 10 und den 30 mm Reaktor mit je einem Webnetz aus der CFD-Simulation. Links: 10 mm Reaktor. Rechts: 30 mm Reaktor. Strömungsrichtung: Links nach rechts.

Die Bilder zeigen nur einen geringen Unterschied zwischen den beiden Reaktortypen. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den Beobachtungen zum radialen Temperaturprofil der Netze, wonach im Randbereich weniger N_2O gebildet wird als in der Mitte. Die weiteren Grafiken für die Volumenanteile von NH_3 und NO vor und nach dem Katalysatornetz sind dem Anhang zu entnehmen.

Die Bildung von N_2O um zwei Drähte herum ist für den 30 mm Reaktor in Abbildung 6.37 dargestellt.

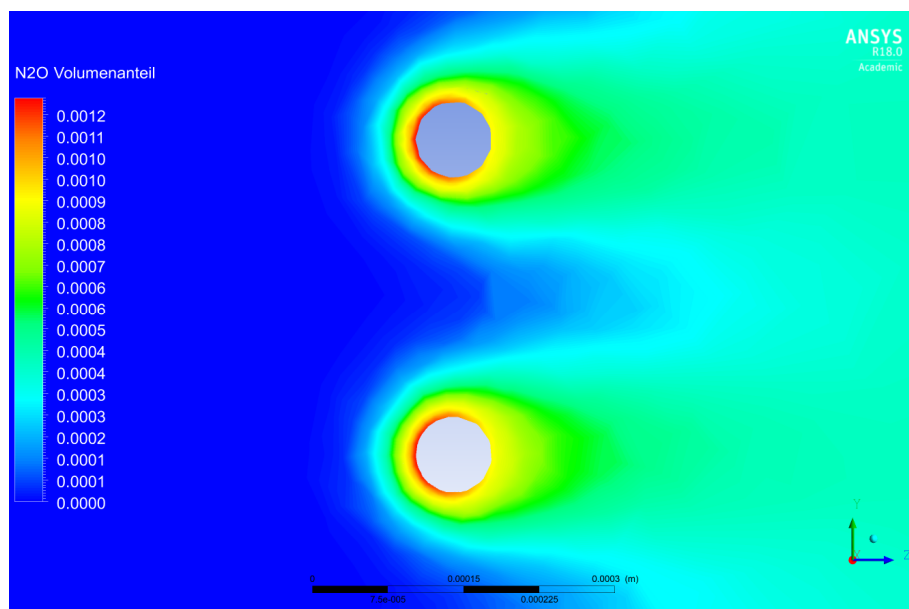


Abbildung 6.37: N_2O -Volumenanteil in einer Schnittebene um zwei Drähte im 30 mm Reaktor mit einem Webnetz aus der CFD-Simulation. Strömungsrichtung: Links nach rechts.

Die Abbildung zeigt, dass die Bildung von N_2O auf der Vorderseite der Drähte bevorzugt ist. Dies ist auf den größeren Anteil an N-Komponenten und damit einen größeren Bedeckungsgrad mit N-Atomen in diesem Bereich zu erklären. Dadurch ist die Bildung von N_2O kinetisch begünstigt.

Abschließend werden der Ammoniakumsatz und die Selektivitäten zu NO und N_2O zwischen beiden Reaktoren in der Simulation verglichen. Tabelle 6.21 zeigt die Parameter.

Tabelle 6.21: Ergebnisse der CFD-Simulation für Ein-Netz-Modelle im 10 und 30 mm Reaktor.

$d_{Reaktor}$ / mm	T_{Mantel} / °C	T_{Feed} / °C	X_{NH_3} / %	S_{NO_x} / %	S_{N_2O} / %
10	700	250	15,1	97,9	2,1
30	700	180	49,0	98,7	1,3

Der bereits beschriebene Unterschied bezüglich der N_2O -Bildung bei lokaler Betrachtung spiegelt sich auch in den integralen Selektivitäten wieder. Demnach wird im 30 mm weniger N_2O gebildet als im 10 mm Reaktor. Dies steht, wie bereits erwähnt, im Widerspruch zu dem erhaltenen radialen Temperaturprofil des Netzes. Diese Beobachtung entspricht jedoch den experimentellen Ergebnissen aus den Kapiteln 6.1. und 6.2. Der deutlich größere Umsatz an NH_3 im größeren Reaktor kann an dieser Stelle nicht bewertet werden, da kein Experiment mit einem einzelnen Netz im 10 mm Reaktor möglich war. Dieser Unterschied spricht dafür, dass die verlängerte Verweilzeit durch die geringere Strömungsgeschwindigkeit im 30 mm Reaktor einen positiven Einfluss auf den Umsatz und die Selektivitäten hat. Eine höhere Geschwindigkeit führt zu einer dünneren Grenzschicht und somit zu einem besseren Massentransport, was die höhere N_2O -Selektivität im 10 mm Reaktor erklären kann.

Ein Vergleich mit dem Experiment ist nur mit Netzpaketen möglich. Nachteil ist jedoch, dass ein weiterer Freiheitsgrad bei der Betrachtung von mehreren Netzen beachtet werden muss. Dabei handelt es sich um die Netzorientierung, die in Kapitel 6.6.2. diskutiert wird.

Variation T_{Mantel}

Die Manteltemperatur wird in beiden Modellen variiert. Hierzu werden Manteltemperaturen von 180, 500, 600 und 700 °C betrachtet. Als Feedtemperaturen werden 250 °C für den 10 mm und 180 °C für den 30 mm Reaktor gewählt in Anlehnung an die experimentellen Standardeinstellungen.

Durch die Variation der Manteltemperatur soll das radiale Temperaturprofil beeinflusst und damit der mögliche Einfluss eines Wärmeverlusts auf die Umsätze und Selektivitäten bestimmt werden. Dadurch sollen die Beobachtungen aus den experimentellen Ergebnissen (s. Kapitel 6.1.1. und 6.4.5.) tiefergehend verstanden werden. Da nur Ein-Netz-Modelle auf Grund ihrer geringeren Komplexität verwendet wurden, sind die Ergebnisse nicht direkt mit den Ergebnissen aus der Versuchsanlage vergleichbar, in der Netzpakete verwendet wurden. Es ist zu erwarten, dass die allgemeinen Trends auch von einem Ein-Netz-Modell wiedergegeben werden können.

Abbildung 6.38 zeigt Katalysatortemperaturen, die aus der Simulation erhalten werden, für den 10 mm Reaktor auf der linken und für den 30 mm Reaktor auf der rechten Seite. Die Manteltemperaturen nehmen von oben nach unten zu (180, 500, 600 und 700 °C).

Die Bilder zeigen ein radiales Temperaturprofil, bei dem die Ränder, mit Ausnahme des 180 °C Modells, eine höhere Temperatur als die Netzmitte aufweisen. Im 180 °C Fall sind die Ränder kälter als

das Zentrum. Dies spricht dafür, dass hierbei Wärme vom Netz an die Reaktorwandung abgeführt wird. Außerdem ist zu erkennen, dass im 30 mm Reaktor die Randtemperatur in jedem Fall über der des 10 mm Reaktors liegt. Dies kann für einen geringeren konvektiven Wärmeaustrag auf Grund der geringeren Gasgeschwindigkeit im größeren Reaktor sprechen.

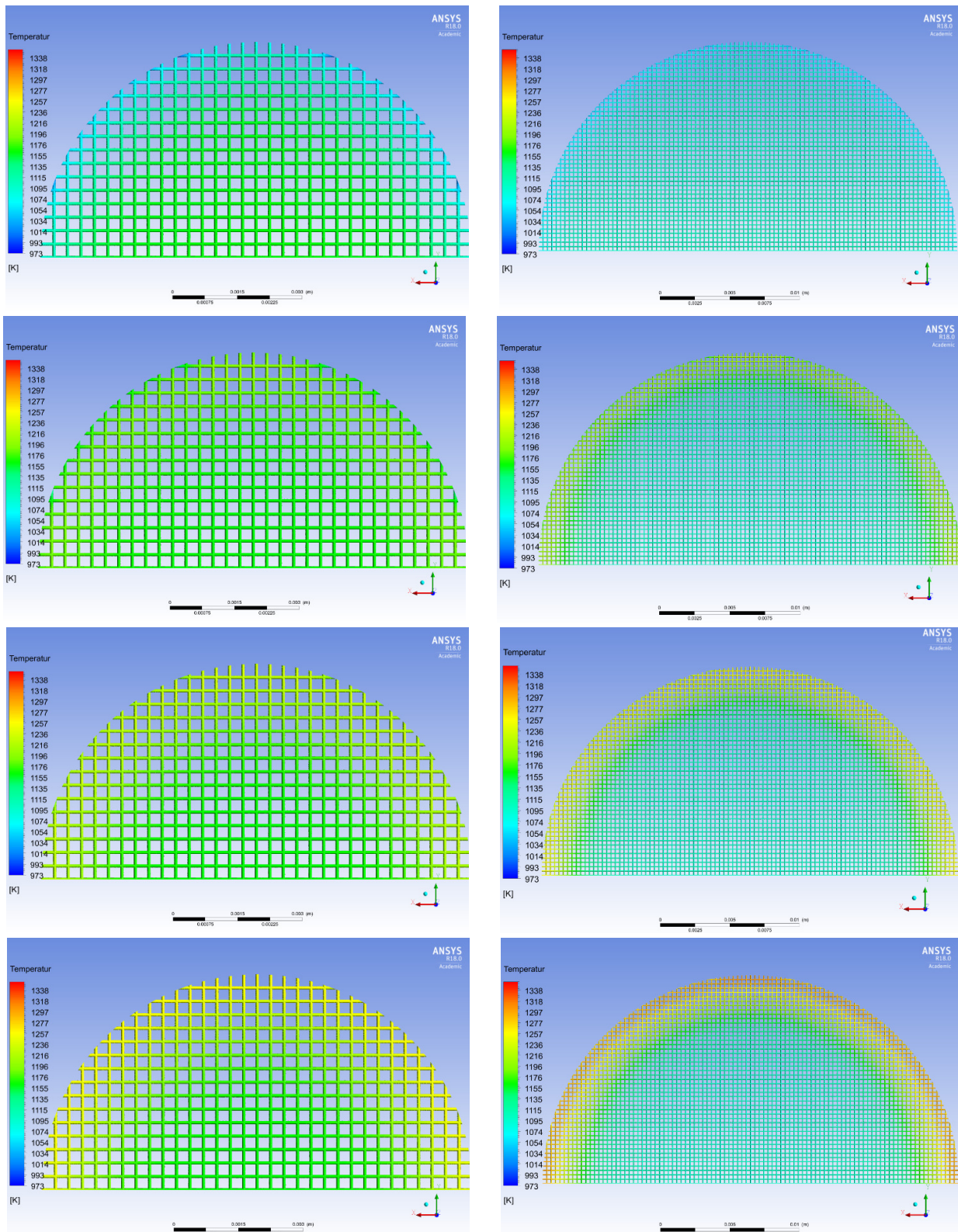


Abbildung 6.38: Temperatur des Katalysatornetzes bei Variation der Manteltemperatur für den 10 und den 30 mm Reaktor mit je einem Webnetz aus der CFD-Simulation. Links: 10 mm Reaktor. Rechts: 30 mm Reaktor. Von oben nach unten: $T_{Mantel} = 180, 500, 600, 700^\circ\text{C}$.

Für einen näheren Vergleich werden das radiale Temperaturprofil eines Drahtes und die N_2O -Volumenanteile unmittelbar hinter diesem Draht gegen den normierten Reaktordurchmesser betrachtet. Abbildung 6.39 zeigt dies für den 10 mm Reaktor und Abbildung 6.40 den 30 mm Reaktor.

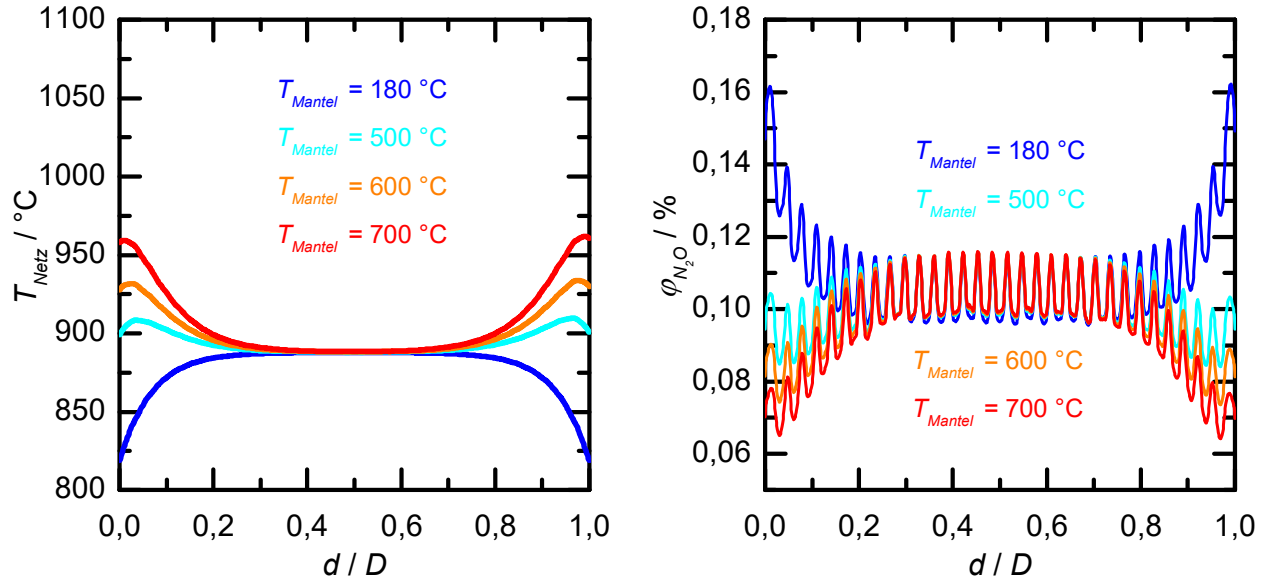


Abbildung 6.39: Variation der Manteltemperatur T_{Mantel} in der CFD-Simulation des 10 mm Reaktors. Links: Radiales Temperaturprofil des Katalysatornetzes gegen den normierten Reaktordurchmesser. Rechts: N_2O -Volumenanteile direkt hinter einem Draht des Katalysatornetzes gegen den normierten Reaktordurchmesser.

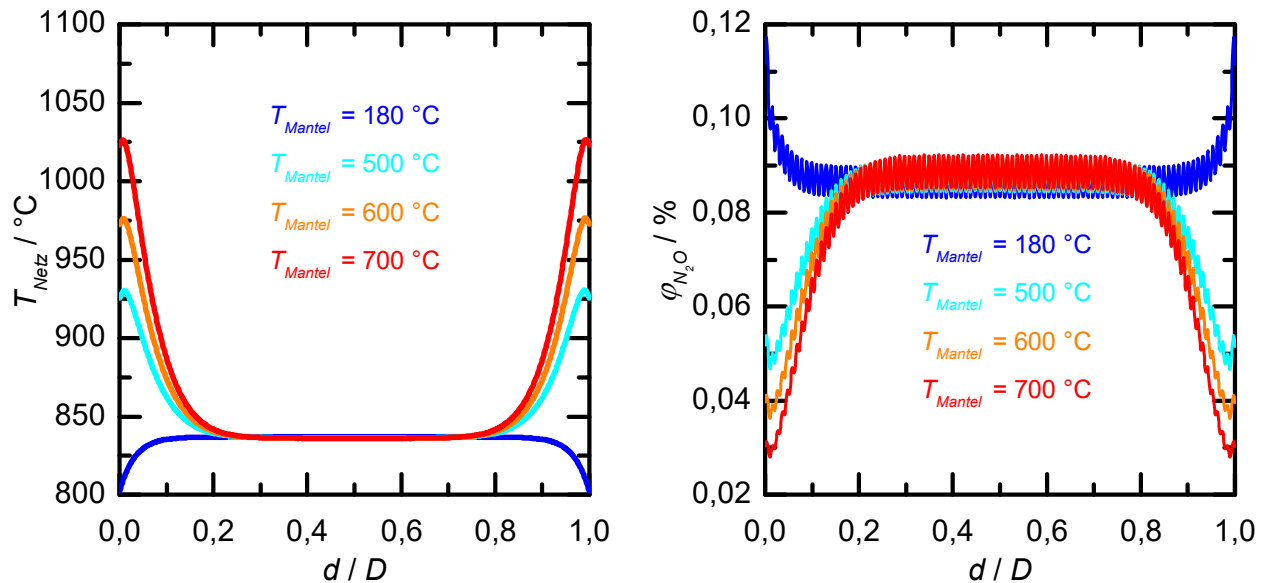


Abbildung 6.40: Variation der Manteltemperatur T_{Mantel} in der CFD-Simulation des 30 mm Reaktors. Links: Radiales Temperaturprofil des Katalysatornetzes gegen den normierten Reaktordurchmesser. Rechts: N_2O -Volumenanteile direkt hinter einem Draht des Katalysatornetzes gegen den normierten Reaktordurchmesser.

Der allgemeine Verlauf und die Ursache für die oszillierenden N_2O -Volumenanteile wurden bereits zuvor diskutiert. Sowohl im 10 als auch im 30 mm Reaktor scheint die Manteltemperatur lediglich einen Einfluss auf die Randtemperatur zu haben. Der relative Bereich, der beeinflusst wird, unterscheidet sich jedoch um einen Faktor Zwei. Im Fall des 10 mm Reaktors zeigen nur 20 % (von ca. 0,4 bis 0,6 normierter Durchmesser) eine konstante radiale Temperatur. Im 30 mm Reaktor sind es

60 % (von ca. 0,2 bis 0,8 normierter Durchmesser). Die Temperatur - und damit auch die gebildete Menge an N_2O in der Katalysatormitte - bleibt in beiden, konstanten Fällen nahezu unbeeinflusst von der Manteltemperatur. Unterschiede in den Lachgasselektivitäten für unterschiedliche Manteltemperaturen sind demnach Randeffekten zuzuschreiben. Entsprechend kommt der Einfluss im Reaktor mit kleineren Durchmesser deutlicher zum Tragen.

Abbildung 6.41 zeigt den Umsatz an Ammoniak und die Selektivitäten gegen die Manteltemperatur aufgetragen. Links sind die Ergebnisse des 10 mm und rechts des 30 mm Reaktors gezeigt. Es handelt sich jeweils um die integralen Werte am Reaktorausgang. Tabelle 6.22 fasst die zugehörigen Zahlenwerte zusammen.

Die Grafiken und Werte zeigen den erwarteten Zusammenhang zwischen Manteltemperatur und Lachgasselektivität. Mit steigender Manteltemperatur nimmt die Bildung von N_2O ab. Auch ist, wie erwartet, der Einfluss der Manteltemperatur auf die N_2O -Selektivität im 10 mm Reaktor größer (0,8 % absolut) als im 30 mm Reaktor (0,5 % absolut) auf das ganze Temperaturspektrum bezogen. In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen liegt die N_2O -Bildung im 30 mm Reaktor unter der des 10 mm Reaktors, wenn die absoluten Werte auch nicht vergleichbar sind, da das Modell nur aus einem Netz besteht. Es ist eine Abhängigkeit des Umsatzes von der Manteltemperatur zu erkennen. Ein geringerer Wärmeverlust durch eine höhere Manteltemperatur führt hierbei zu einem größeren Umsatz, obwohl durch eine höhere Strömungsgeschwindigkeit die Kontaktzeit verringert wird.

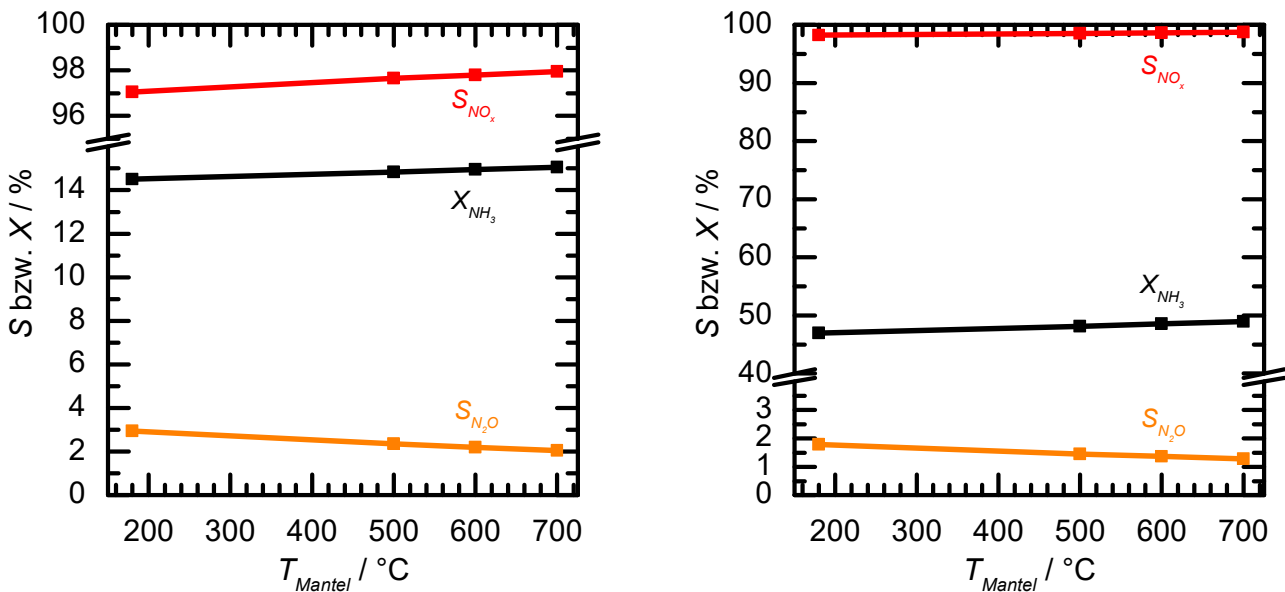


Abbildung 6.41: Einfluss der Manteltemperatur T_{Mantel} auf den NH_3 -Umsatz bzw. die Selektivitäten in der CFD-Simulation von einem Webnetz im 10 mm (links) bzw. 30 mm (rechts) Reaktor.

Tabelle 6.22: Ergebnisse der CFD-Simulation für Ein-Netz-Modelle bei Variation von T_{Mantel} im 10 und 30 mm Reaktor.

$d_{Reaktor}$ / mm	T_{Mantel} / °C	T_{Feed} / °C	X_{NH_3} / %	S_{NO_x} / %	S_{N_2O} / %
10	180	250	14,5	97,1	2,9
10	500	250	14,8	97,6	2,4
10	600	250	15,0	97,8	2,2
10	700	250	15,1	97,9	2,1
30	180	180	47,0	98,2	1,8
30	500	180	48,1	98,5	1,5
30	600	180	48,5	98,6	1,4
30	700	180	49,0	98,7	1,3

Variation T_{Feed} (10 mm Reaktor)

Der Einfluss der Feedgastemperatur wurde im Ein-Netz-Modell im 10 mm Reaktor untersucht. Hierzu wurde T_{Feed} im Bereich von 150 bis 350 °C variiert. Ziel ist es den Einfluss der Feedgastemperatur auf die experimentellen Ergebnisse zu verstehen (s. Kapitel 6.1.2.). Im Modell wurde eine Manteltemperatur von 700 °C angenommen.

Abbildung 6.42 zeigt die Netztemperaturen bei den drei betrachteten Feedgastemperaturen von 150, 250 und 350 °C. In allen drei Fällen ist zu erkennen, dass der Randbereich eine höhere Temperatur aufweist als das Zentrum. Der absolute Wert der Temperatur im Zentrum wie auch im Randbereich ist von der Feedgastemperatur abhängig. Somit ist ein Einfluss auf das Selektivitätsverhalten bei Variation der Feedgastemperatur zu erwarten.

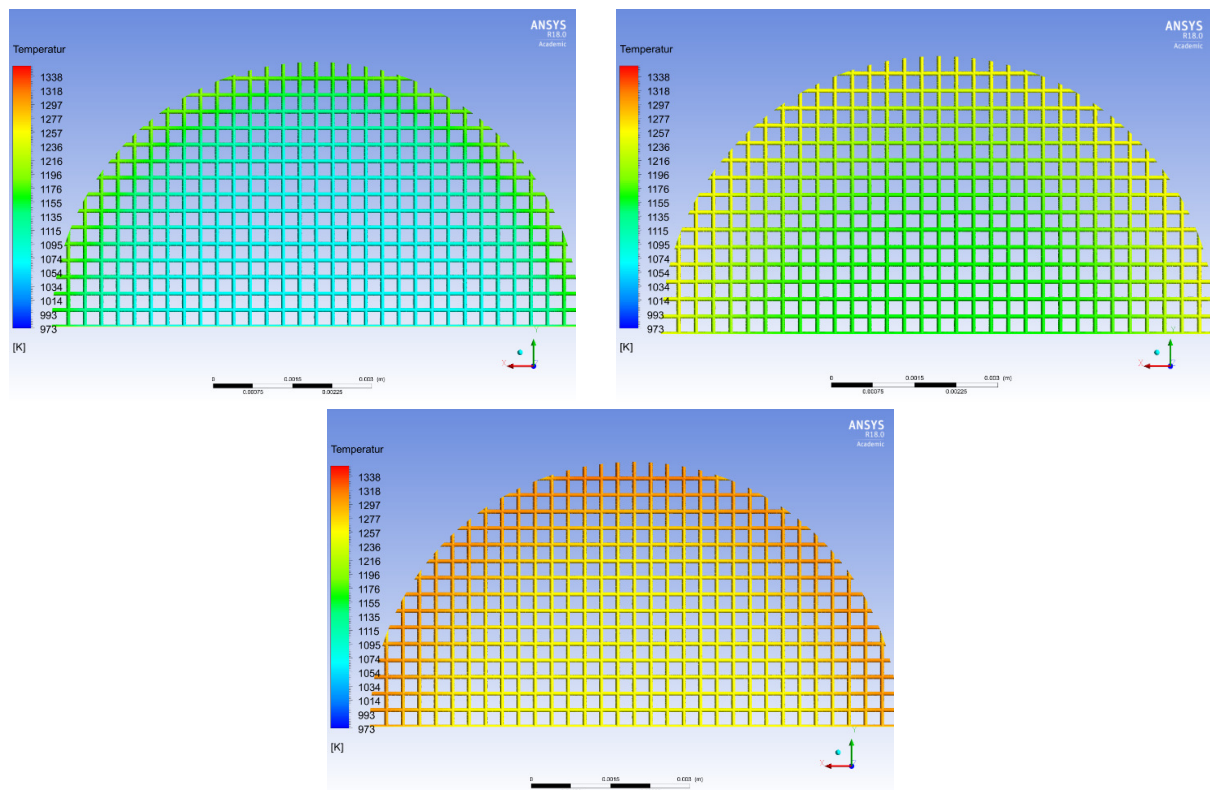


Abbildung 6.42: Temperatur des Katalysatornetzes bei Variation der Feedgastemperatur aus der CFD-Simulation eines Netzes im 10 mm Reaktor. Oben links: T_{Feed} = 150 °C. Oben rechts: T_{Feed} = 250 °C. Unten Mitte: T_{Feed} = 350 °C.

Abbildung 6.43 zeigt die Temperaturprofile eines Drahts aus dem Netz (links) und die Volumenanteile an N_2O unmittelbar hinter dem Netz (rechts). Beide Graphen sind gegen den normierten Reaktordurchmesser aufgetragen.

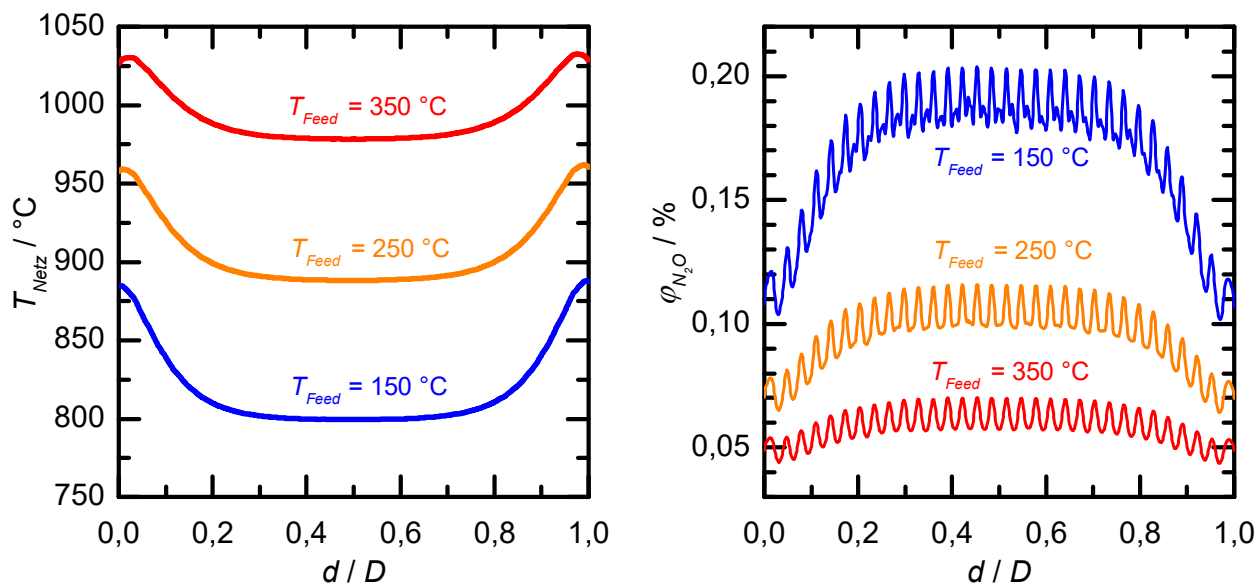


Abbildung 6.43: Variation der Feedgastemperatur T_{Feed} in der CFD-Simulation des 10 mm Reaktors. Links: Radiales Temperaturprofil des Katalysatornetzes gegen den normierten Reaktordurchmesser. Rechts: N_2O -Volumenanteile direkt hinter einem Draht des Katalysatornetzes gegen den normierten Reaktordurchmesser.

Die Variation der Feedgastemperatur in der Simulation zeigt die Abhängigkeit der Netztemperaturen in der Reaktormitte und den Randbereichen von der Gastemperatur. Die Temperaturprofile über den Reaktordurchmesser werden durch Variation der Feedgastemperatur sowohl in ihren absoluten Werten als auch in der Differenz zwischen Randtemperatur und Temperatur im Zentrum beeinflusst. Eine niedrigere Fluidtemperatur führt zu einer größeren Temperaturdifferenz zwischen Randbereich und Zentrum. Diese Temperatureffekte beeinflussen direkt die N_2O -Bildung. Eine kleine Temperaturdifferenz und höhere Gesamtnetztemperatur bei hoher Fluidtemperatur führen zu einer geringen N_2O -Bildung. Eine niedrige Feedgastemperatur führt somit zu einem höheren N_2O -Anteil.

Diese örtlichen Trends spiegeln sich auch in den integralen Selektivitäten wieder, die in Abbildung 6.44 zusammen mit dem NH_3 -Umsatz gegen die Feedgastemperatur aufgetragen sind. Tabelle 6.23 zeigt die zugehörigen Zahlenwerte.

Die Ergebnisse zeigen bezüglich der N_2O -Selektivität einen vergleichbaren Trend wie die experimentellen Daten aus Kapitel 6.1.2. Im Experiment mit acht Webnetzen war keine Abhängigkeit des Umsatzes von der Feedgastemperatur zu erkennen. Die Daten der CFD-Simulation mit einem Webnetz zeigen im Gegensatz dazu eine solche Abhängigkeit. Eine Erhöhung der Feedgastemperatur im Modell des 10 mm Reaktors führt zu einem höheren Umsatz, einer geringeren N_2O -Selektivität und zu einem „homogeneren“, radialen Temperaturprofil des Katalysatornetzes.

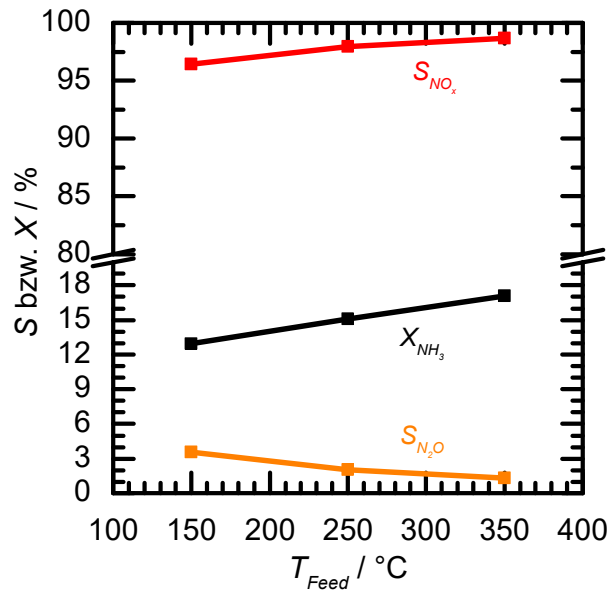


Abbildung 6.44: Einfluss der Feedgastemperatur T_{Feed} auf den NH_3 -Umsatz bzw. die Selektivitäten in der CFD-Simulation von einem Webnetz im 10 mm Reaktor.

Tabelle 6.23: Ergebnisse der CFD-Simulation für Ein-Netz-Modelle bei Variation von T_{Feed} im 10 mm Reaktor.

T_{Mantel} / °C	T_{Feed} / °C	X_{NH_3} / %	S_{NO_x} / %	S_{N_2O} / %
700	150	13,0	96,5	3,5
700	250	15,1	97,9	2,1
700	350	17,1	98,7	1,3

Variation u (10 mm Reaktor)

Abschließend wird der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit im 10 mm Reaktor betrachtet. Dabei wurde die Gasgeschwindigkeit u von 7,17 auf 0,69 $m s^{-1}$ reduziert, was der Geschwindigkeit im 30 mm Reaktor entspricht. Diese Variation war experimentell (apparativ bedingt) nicht möglich.

Abbildung 6.45 zeigt die Netztemperaturen bei den betrachteten Strömungsgeschwindigkeiten von 7,17 und 0,69 $m s^{-1}$.

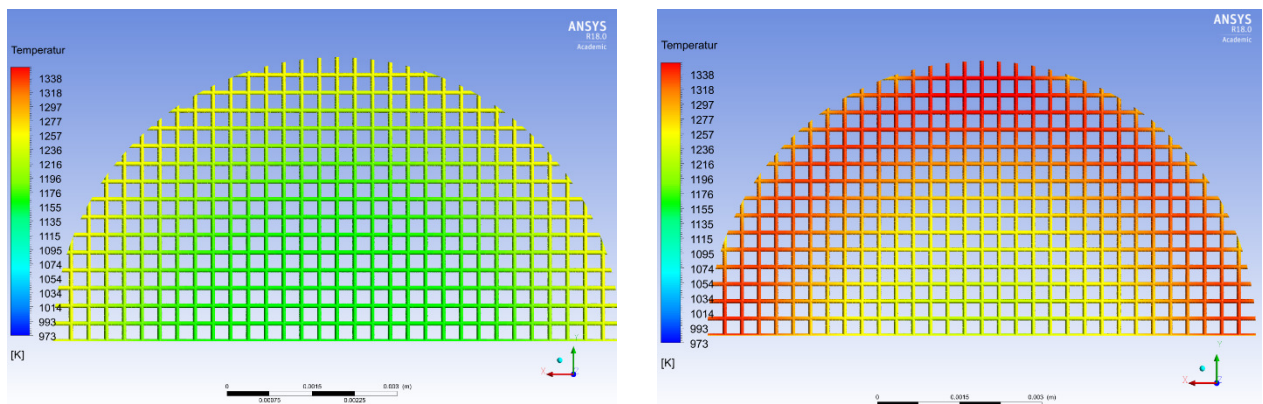


Abbildung 6.45: Temperatur des Katalysatornetzes bei Variation der Strömungsgeschwindigkeit u aus der CFD-Simulation eines Netzes im 10 mm Reaktor. Links: $u = 7,17 m s^{-1}$. Rechts: $u = 0,69 m s^{-1}$.

Wie bereits zuvor sind deutlich wärmere Randbereiche auf Grund des geringeren Wärmeverlusts durch den Heizmantel zu erkennen. Insgesamt zeigt das Netz bei der kleineren Strömungsgeschwindigkeit

höhere Temperaturen und weist einen größeren, heißen Randbereich auf als bei der höheren Strömungsgeschwindigkeit von $7,17 \text{ m s}^{-1}$.

Abbildung 6.46 zeigt die Temperatur eines Drahtes im Katalysatornetz (links) und den Volumenanteil an gebildetem N_2O (rechts) unmittelbar hinter dem Netz gegen den normierten Reaktordurchmesser aufgetragen.

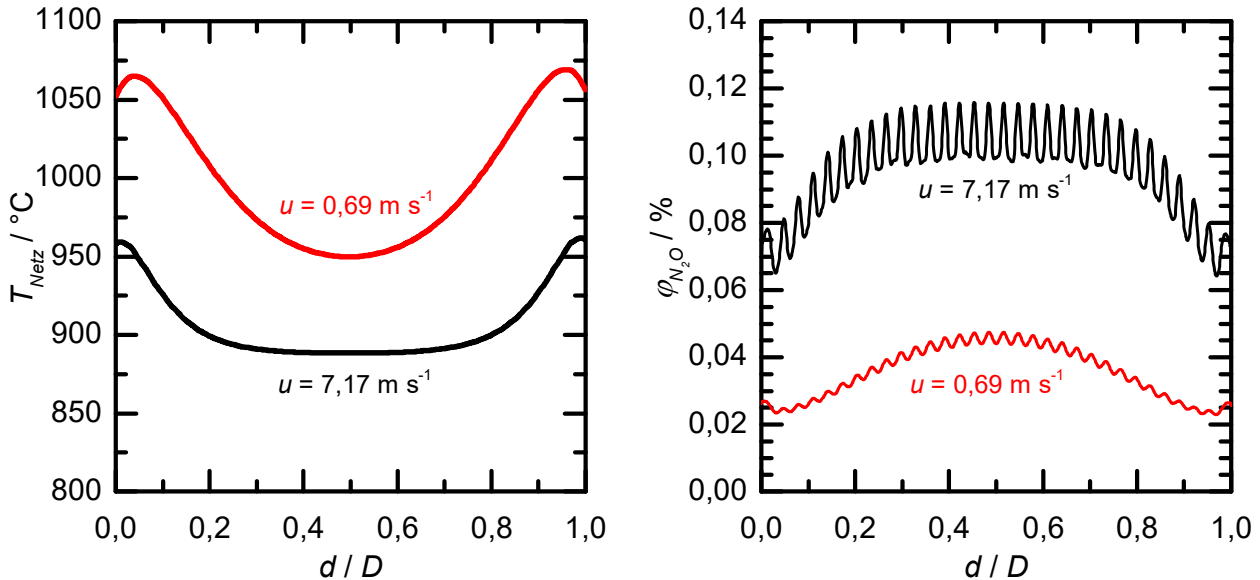


Abbildung 6.46: Variation der Strömungsgeschwindigkeit u in der CFD-Simulation des 10 mm Reaktors. Links: Radiales Temperaturprofil des Katalysatornetzes gegen den normierten Reaktordurchmesser. Rechts: N_2O -Volumenanteile direkt hinter einem Draht des Katalysatornetzes gegen den normierten Reaktordurchmesser.

Die Temperaturprofile zeigen, dass bei einer geringeren Strömungsgeschwindigkeit der konvektive Wärmeaustag weniger zum Tragen kommt als bei einer Höheren, was in einer höheren Gesamtnetztemperatur resultiert. Hinzu kommt ein größerer Reaktionswärmestrom durch den größeren Ammoniakumsatz. Außerdem wird das Temperaturprofil in einem deutlich breiteren Randbereich durch die Temperatur des Heizmantels beeinflusst. Es resultiert ein größerer Temperaturunterschied zwischen Randbereich (durch Manteltemperatur beeinflusst) und Zentrum (durch Konvektion beeinflusst). Eine höhere Strömungsgeschwindigkeit hingegen führt zu einem homogenen Temperaturprofil. Die mittlere Netztemperatur ist auf Grund des stärkeren Wärmeaustags und des geringeren Ammoniakumsatzes geringer, was zu mehr N_2O -Bildung führt. Die N_2O -Volumenanteile bei $0,69 \text{ m s}^{-1}$ zeigen kleinere Amplituden durch Strömungsschatten, was für eine schnellere Durchmischung hinter dem Netz spricht.

Die Geschwindigkeitsprofile von $u = 7,17 \text{ m s}^{-1}$ und $u = 0,69 \text{ m s}^{-1}$ vor und nach dem Katalysator sind in Abbildung 6.47 gezeigt.

Für beide Strömungsgeschwindigkeiten wird vor dem Netz ein Strömungsprofil nahe einer Pfropfenströmung erhalten. Die Verbreiterung des Profils bei höherer Geschwindigkeit zeigt den Übergang zur Pfropfenströmung. Nach dem Netz liegen in beiden Fällen höhere Geschwindigkeiten im Randbereich im Vergleich zur Mitte vor, was auf die höhere Temperatur im Netzrandbereich durch den geringeren Wärmeverlust über den Heizmantel zurückzuführen ist.

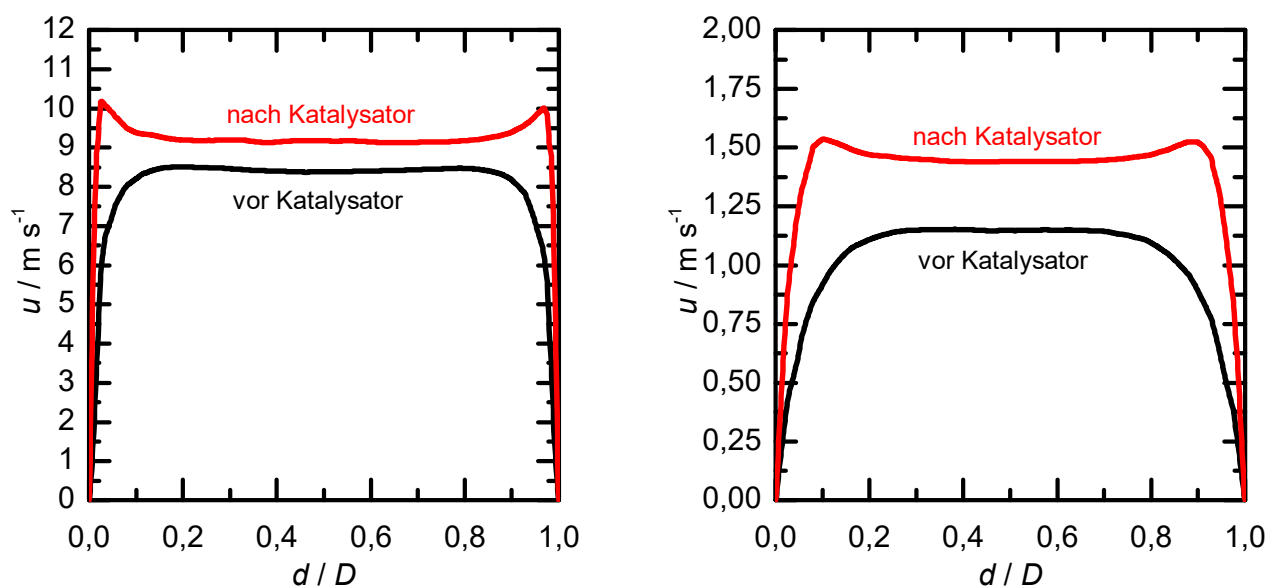


Abbildung 6.47: Strömungsprofile in der CFD-Simulation vor und nach einem Webnetz im 10 mm Reaktor bei einer Manteltemperatur von 700 °C und bei $u = 7,17 \text{ m s}^{-1}$ (links) bzw. $u = 0,69 \text{ m s}^{-1}$ (rechts).

Deutlich werden die Unterschiede auch bei der Betrachtung der integralen Selektivitäten und des Ammoniakumsatzes am Reaktorausgang. Diese sind in Tabelle 6.24 dargestellt.

Tabelle 6.24: Ergebnisse der CFD-Simulation für Ein-Netz-Modelle bei Variation von u im 10 mm Reaktor.

u / m s^{-1}	T_{Mantel} / °C	T_{Feed} / °C	X_{NH_3} / %	S_{NO_x} / %	$S_{\text{N}_2\text{O}}$ / %
0,69	700	250	56,8	99,4	0,6
7,17	700	250	15,1	97,9	2,1

Neben den erwarteten Unterschieden bezüglich der N_2O -Selektivität, zeigen die Daten erwartungsgemäß einen Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf den Umsatz. Bei einer geringeren Strömungsgeschwindigkeit und damit einer größeren Verweilzeit ist der Umsatz fast um den Faktor vier größer. Die Simulationsergebnisse sind also ein Indiz für den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf den Reaktionsverlauf im 10 mm Reaktor. Wie bereits erwähnt, waren diese Versuche apparativ nicht möglich, sodass kein direkter Vergleich mit experimentellen Daten an dieser Stelle möglich ist. Versuche zur Variation der Strömungsgeschwindigkeit im 30 mm Reaktor zeigten im betrachteten Bereich von 0,30 bis $0,69 \text{ m s}^{-1}$ keinen signifikanten Einfluss (s. Kapitel 6.4.2.). Dies kann durch den betrachteten, niedrigen Geschwindigkeitsbereich, den größeren Reaktordurchmesser und/oder die Nutzung von acht Netzen (mit entsprechend hohem Umsatz) begründet sein.

6.6.2. Einfluss der Netzausrichtung: Netzpakete

Bei Betrachtung von Netzpaketen, wie sie sowohl industriell als auch im Versuchsreaktor eingesetzt werden, kommt der zusätzliche Freiheitsgrad der Netzorientierung in der CFD-Simulation zum Tragen. Aus diesem Grund wird vor dem Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Ergebnissen der CFD-Simulation zunächst der Einfluss der Netzorientierung an Hand zweier einfacher Modelle mit jeweils acht Netzen betrachtet. Dabei werden die in Kapitel 5.4.1. vorgestellten Row und All45-

Orientierungen betrachtet. *Row* entspricht einer Konfiguration, in der jedes Netz deckungsgleich mit dem vorhergehenden Netz ist. *All45* entspricht einer Konfiguration, bei der jedes Netz um 45° zum vorhergehenden Netz verdreht ist.

Die Auswertung der Ergebnisse bezieht sich zum Großteil auf die Ergebnisse der Modelle aus dem 10 mm Reaktor. Grund hierfür ist, dass die erhaltenen Ergebnisse des 30 mm Reaktors auf Grund ihrer Datengröße nicht mit den vorhandenen Möglichkeiten des *Post-Processing* zu verarbeiten waren. Lediglich die Volumenanteile der einzelnen Komponenten konnten für diese Modelle bestimmt werden.

Die gezeigten Ergebnisse beziehen sich auf Modelle mit einer Manteltemperatur von 700 °C und einer Feed-Temperatur von 250 °C für den 10 mm und 180 °C für den 30 mm Reaktor als Randbedingungen.

Abbildung 6.48 zeigt die Netzpakettemperaturen für das 10 mm Modell in der *Row*- (links) und der *All45*-Konfiguration (rechts) von der Vorder- (oben) und der Rückseite (unten).

Wie im Ein-Netz-Modell zuvor ist auf der Vorderseite deutlich ein Randbereich mit einer höheren Temperatur zu erkennen. Dieser ist im *All45*- ausgeprägter als im *Row*-Modell. Auf der Rückseite ist dieser Bereich weniger stark zu erkennen. Der geringere Wärmeverlust durch den Heizmantel zusammen mit der höheren Reaktionsrate am ersten Netz scheinen für die wärmeren Randbereiche verantwortlich zu sein. In achter Netzlage ist deutlich weniger Reaktion zu erwarten, was dort zu einem geringeren Unterschied führt. Insgesamt ist die Temperatur der achten Netzlage allerdings höher, was auf den Wärmeübergang von zuvor durch Reaktion erhitzten Gas auf das Metall zurückzuführen ist.

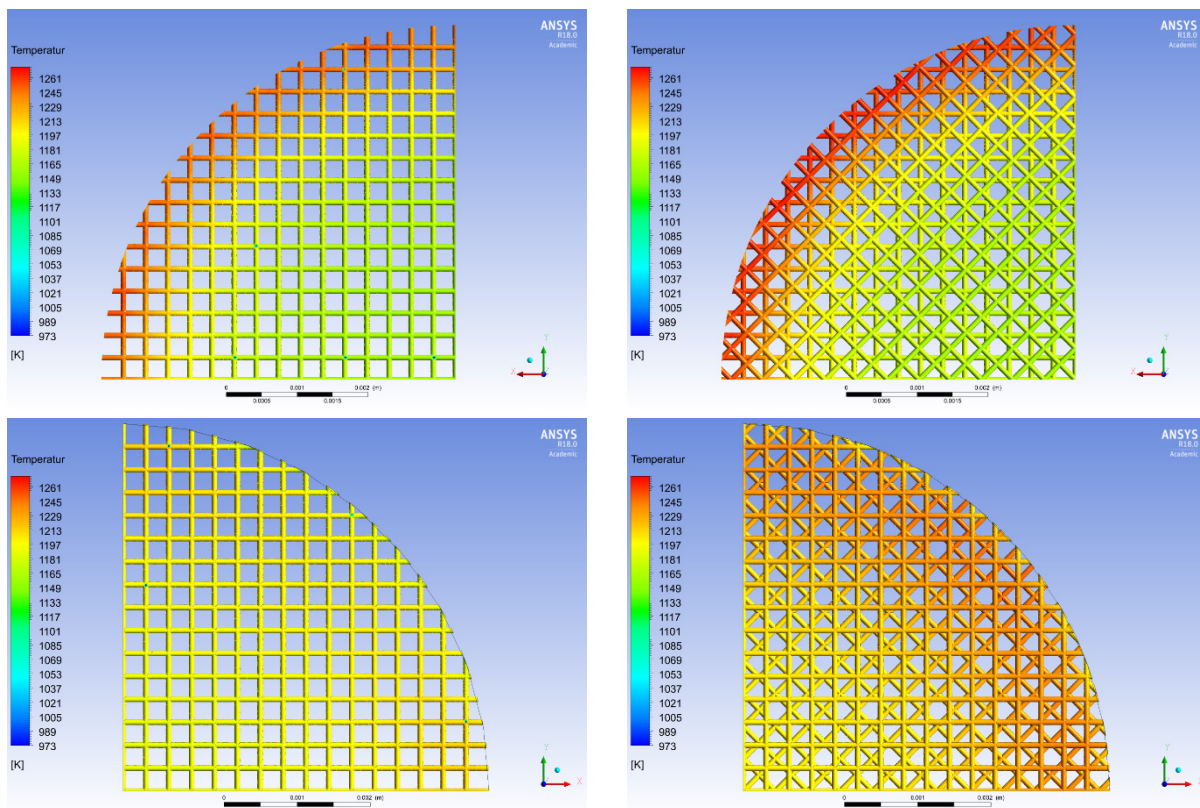


Abbildung 6.48: Temperatur der Katalysatornetzpakete (acht Netze) im 10 mm Reaktor aus der CFD-Simulation. Links: *Row*. Rechts: *All45*. Oben: Vorderseite. Unten: Rückseite.

Die Temperatur des Fluids beim Durchgang durch das Netzpaket wird an Hand von Abbildung 6.49 betrachtet, wobei die Strömungsrichtung von links nach rechts gezeigt ist.

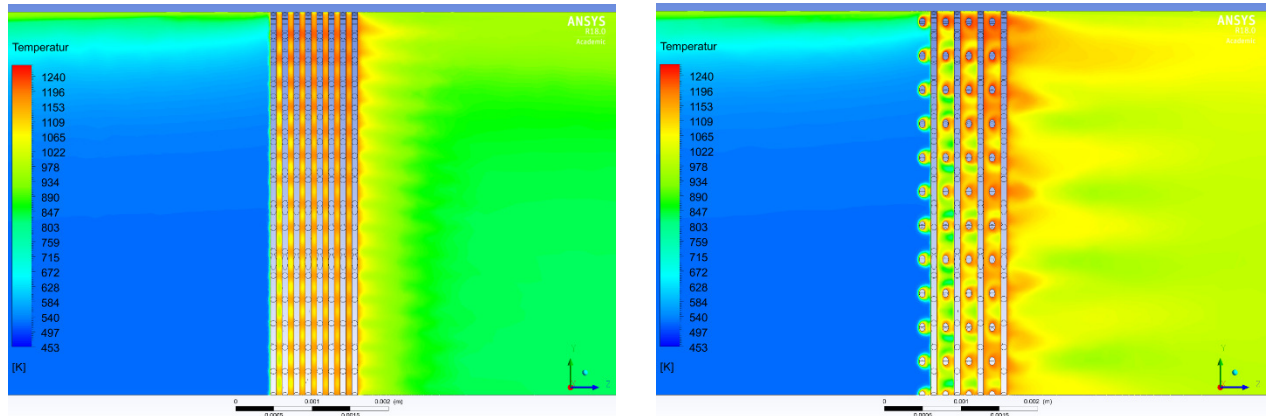


Abbildung 6.49: Temperatur des Fluids in einer Schnittebene für den 10 mm Reaktor mit acht Webnetzen aus der CFD-Simulation. Links: *Row*. Rechts: *All45*. Strömungsrichtung: Links nach rechts.

Die Abbildungen zeigen die Erwärmung des Fluids beim Durchgang durch die Netze auf Grund der Reaktionswärme. Diese ist, wie aus der Betrachtung der Netztemperatur zuvor zu erwarten war, in den Randbereichen stärker ausgeprägt als im Zentrum. Die *All45*- zeigt eine stärkere Wärmeentwicklung als die *Row*-Konfiguration.

Für die folgenden Betrachtungen des Fluids werden zwei gedachte Linien in die Katalysatornetzpakete eingeführt. Beide durchstoßen das Netzpaket jeweils in der freien Mitte einer Masche. Betrachtet werden die weitesten außen gelegene Masche und die zweite vom Zentrum gelegene (im Weiteren „Außen“ und „Innen“ genannt). Es wird nicht die Innerste gewählt, da dort Drähte der *All45*-Konfiguration durchstoßen würden. Dies führt zu Artefakten und unstetigen Graphen. Zur Verdeutlichung sind die Enden der beiden Linien (rote Punkte) für beide Modelle in der Abbildung 6.50 dargestellt. Die Linien beginnen jeweils 2 mm vor dem Netzpaket und enden 3 mm nach Beginn des Netzpaketes. Die betrachtete Gesamtstrecke des Fluids liegt also bei 5 mm.

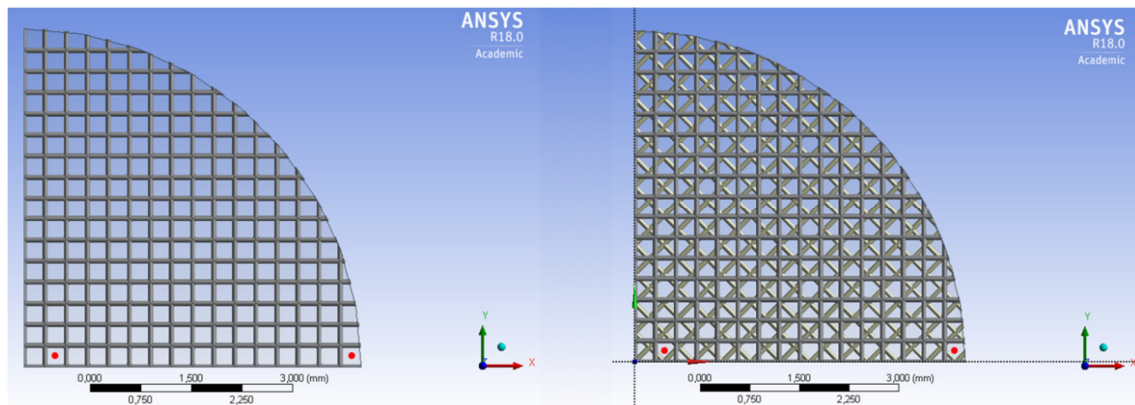


Abbildung 6.50: Schematische Darstellung der Enden von zwei gedachten Linien durch Maschen der Netzpakete im 10 mm Reaktormodell der CFD-Simulation. Links: *Row*. Rechts: *All45*.

Zunächst wird die Temperatur an Hand der beiden Trajektorien betrachtet. Dazu ist der Temperaturverlauf außen (links) und innen (rechts) in Abbildung 6.51 dargestellt. Die Lage des Katalysatorpakets ist durch eine graue Fläche angedeutet.

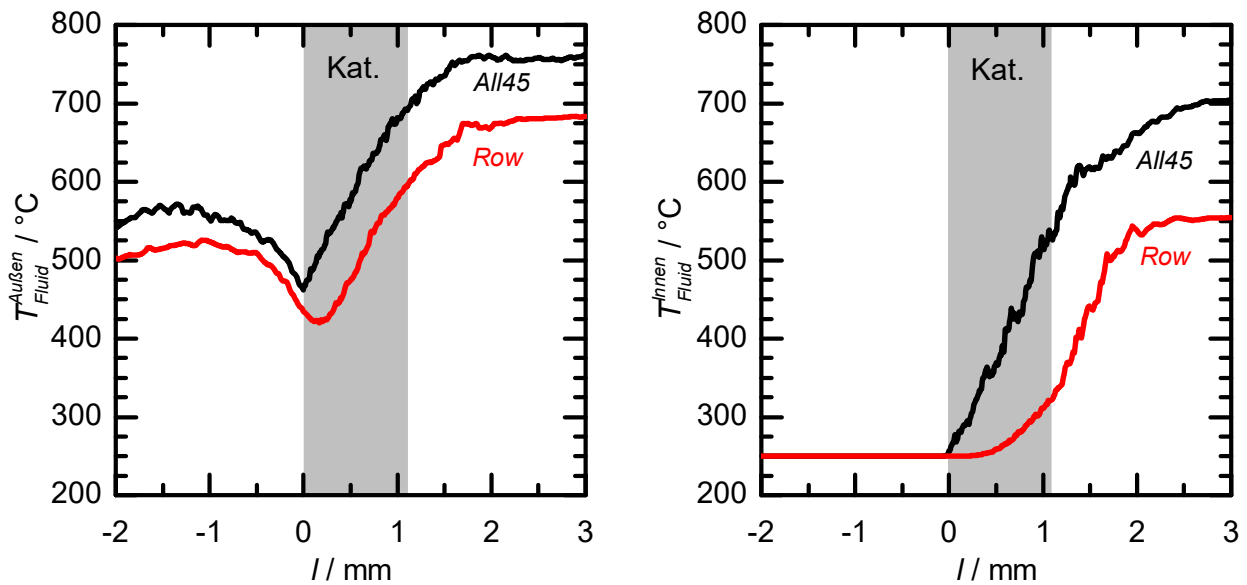


Abbildung 6.51: Temperaturen des Fluids in zwei gedachten Linien durch eine äußere (links) und eine innere (rechts) Masche für den 10 mm Reaktor mit acht Webnetzen aus der CFD-Simulation.

Die Grafiken zeigen, dass vor den Netzen im äußeren Bereich höhere Fluidtemperatur auf Grund des verringerten Wärmeverlusts durch den Heizmantel verglichen mit dem Zentrum auftreten. Im Inneren wird bis zum ersten Katalysatornetz die eingestellte Feedgastemperatur von 250 °C gehalten. Des Weiteren ist die erreichte Maximaltemperatur am Ende des Katalysatorpakets im Row- geringer als im All45-Modell. Auffällig ist der Temperaturabfall im Randbereich beider Modelle vor dem Auftreffen auf die erste Netzebene. Im Falle der Row-Konfiguration liegt das Temperaturminimum sogar innerhalb des Katalysatorpakets. Der Abfall der Temperatur kann durch Vermischungsvorgänge von heißem Fluid aus dem Randbereich mit kühlerem Fluid von der Mitte erklärt werden. Im Inneren zeigt sich im Row-Modell nur eine langsame Zunahme der Temperatur innerhalb des Katalysatorpaketes, dafür eine stärkere nach diesem. Dabei gilt es zu beachten, dass hier eine Trajektorie durch das Zentrum einer Masche betrachtet wird. Dieses wechselwirkt mit den umliegenden Drähten nur über Durchmischungsvorgänge. Entsprechend treten Veränderungen erst verzögert in der Maschenmitte in Erscheinung. Im All45-Modell findet die Durchmischung bereits im Netzpaket statt, da dort Drähte im Bereich der Maschenmitte die Strömung stören und somit für eine Durchmischung sorgen. Wie bereits in der Konturendarstellung zuvor zu erkennen war, sind die Ausgangstemperaturen im All45- sowohl im Zentrum als auch im Randbereich höher als im Row-Modell.

Abbildung 6.52 zeigt die Fluidgeschwindigkeiten beim Durchgang durch das Netzpaket in beiden Konfigurationen.

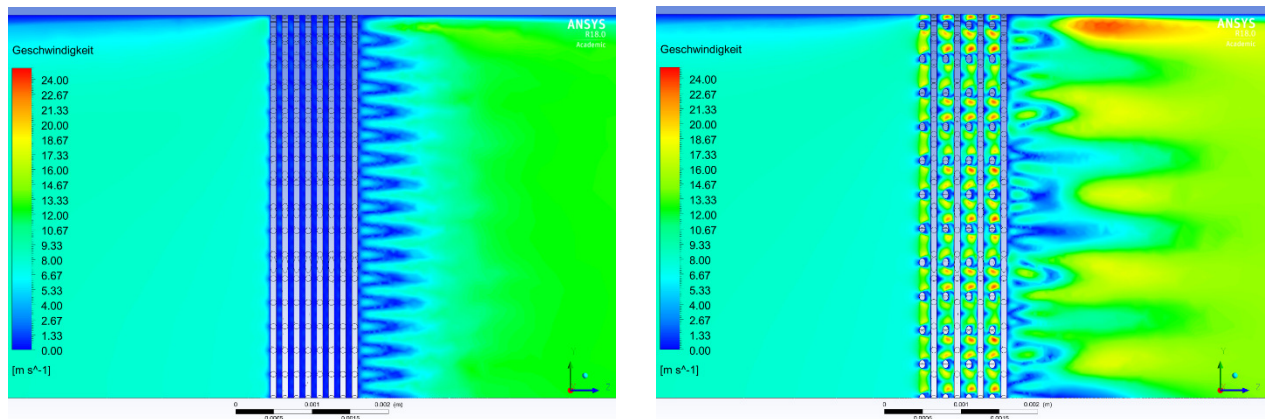


Abbildung 6.52: Fluidgeschwindigkeiten in einer Schnittebene für den 10 mm Reaktor mit acht Webnetzen aus der CFD-Simulation. Links: *Row*. Rechts: *All45*. Strömungsrichtung: Links nach rechts.

Die *Row*-Konfiguration zeigt eine homogene Geschwindigkeitsverteilung, wohingegen die Verdrehungen in der *All45*-Konfiguration zu einer inhomogenen Verteilung führen. Die Geschwindigkeiten nehmen durch die zunehmende Fluidtemperatur bei Durchgang durch das Netzpaket erwartungsgemäß zu. Dies ist bei der *All45*-Konfiguration auf Grund der höheren Temperaturen stärker ausgeprägt. Abbildung 6.53 zeigt den Geschwindigkeitsverlauf im inneren und äußeren Bereich an Hand von zwei gedachten Linien wie zuvor beschrieben. Grau hinterlegt ist der Bereich des Katalysatorpakets.

Auf Grund des nicht voll ausgeprägten Pfropfenströmungsprofils ist die Geschwindigkeit im Inneren vor den Netzen höher als im Randbereich. In beiden betrachteten Bereichen und Modellen nimmt die Strömungsgeschwindigkeit bereits vor dem ersten Netz stark zu. Grund hierfür ist nicht der Temperaturanstieg im Fluid, da dieser im Randbereich sogar ein Minimum im Bereich der ersten Netzebene (s. Abb. 6.51) durchläuft, sondern die Querschnittsverengung durch die Katalysatordrähte. Im Bereich des Pakets kommen beide Effekte zum Tragen und erhöhen die Geschwindigkeit weiter bis zu ca. 48 m s^{-1} im Randbereich des *All45*-Modells. Das Maximum der Strömungsgeschwindigkeit wird am Ausgang des Netzpakets durchlaufen. Danach verringert sich die Geschwindigkeit auf Grund von Mischungsvorgängen und der nicht mehr vorhandenen Verringerung des freien Strömungsquerschnitts. In der *All45*-Konfiguration sind lokale Maxima im Bereich des Katalysatornetzpaketes zu erkennen. Diese sind durch nahe gelegene, querverlaufende Drähte zu erklären, die im *Row*-Modell nicht vorhanden sind. Insgesamt sind die Geschwindigkeiten im *All45*-Modell, korrelierend mit den Fluidtemperaturen zuvor, höher als im *Row*-Modell.

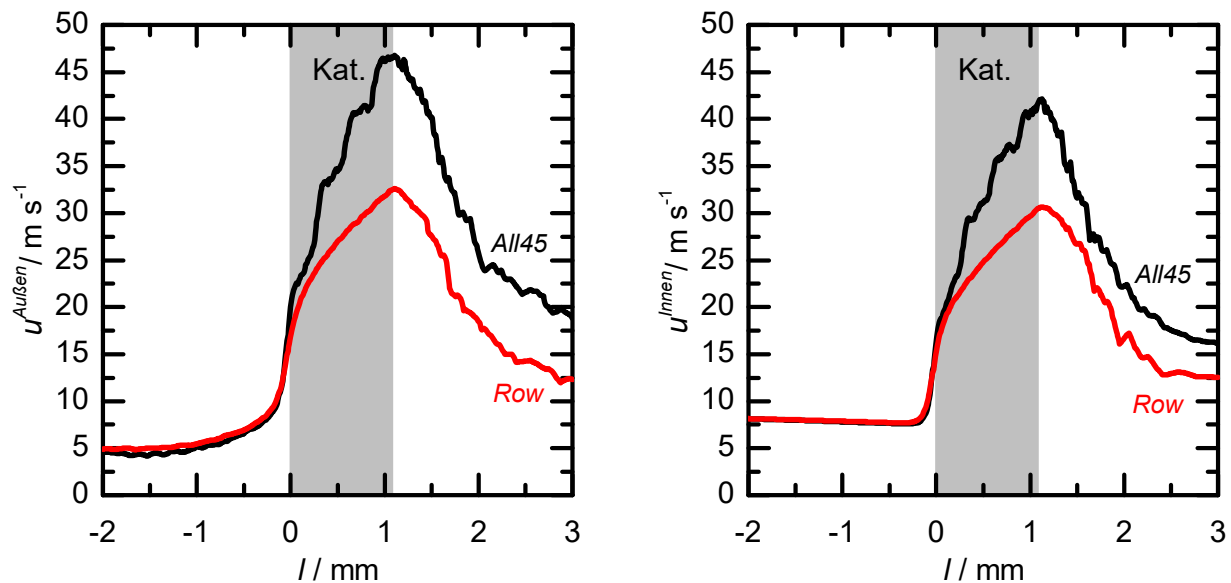


Abbildung 6.53: Geschwindigkeit des Fluids in zwei gedachten Linien durch eine äußere (links) und eine innere (rechts) Masche für den 10 mm Reaktor mit acht Webnetzen aus der CFD-Simulation.

Auf Grund der Ergebnisse aus dem Ein-Netz-Modell ist in der Mitte des Katalysatorpakets mit der größten N_2O -Bildung zu rechnen, da dort sowohl niedrige Fluidtemperaturen als auch hohe -geschwindigkeiten vorliegen. Beide Faktoren haben zuvor gezeigt, dass sie zu einer vermehrten Bildung von N_2O beitragen. Abbildung 6.54 zeigt die Konturendarstellung der N_2O -Volumenanteile im Fluid über die Netzpakete beider Konfigurationen.

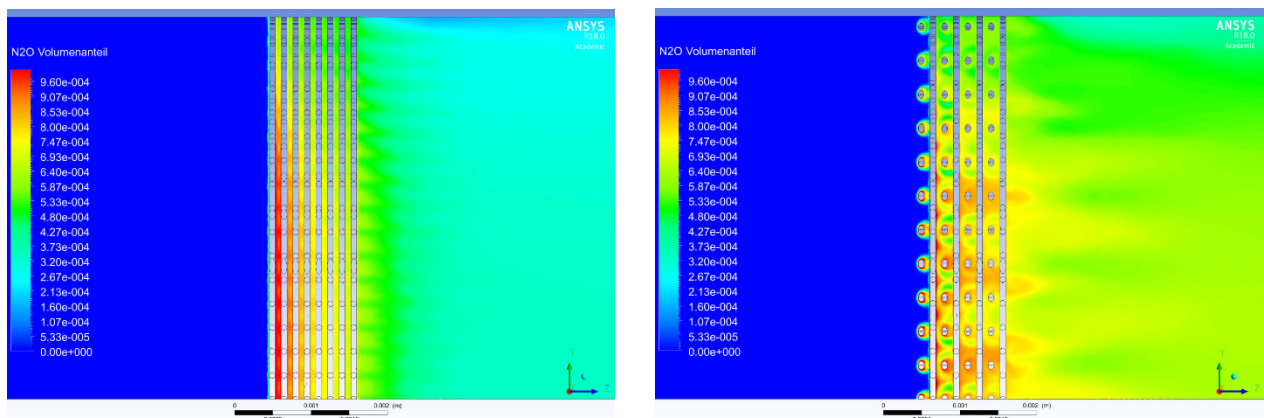


Abbildung 6.54: N_2O -Volumenanteile in einer Schnittebene für den 10 mm Reaktor mit acht Webnetzen aus der CFD-Simulation. Links: *Row*. Rechts: *All45*. Strömungsrichtung: Links nach rechts.

Wie erwartet, ist die Bildung von N_2O im Zentrum ausgeprägter als im Randbereich. Zudem ist zu erkennen, dass das meiste N_2O am ersten Netz gebildet wird. Dies kann durch die Kinetik begründet werden, da auf dem ersten Netz mehr N-Oberflächenspezies vorhanden sind und somit die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von N_2O höher ist. Durch die Produktbildung ist die N-Oberflächenkonzentration an den folgenden Netzen geringer und somit auch die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von N_2O reduziert. Abbildung 6.55 zeigt die N_2O -Volumenanteile entlang der beiden Trajektorien für beide Netzpaketmodelle.

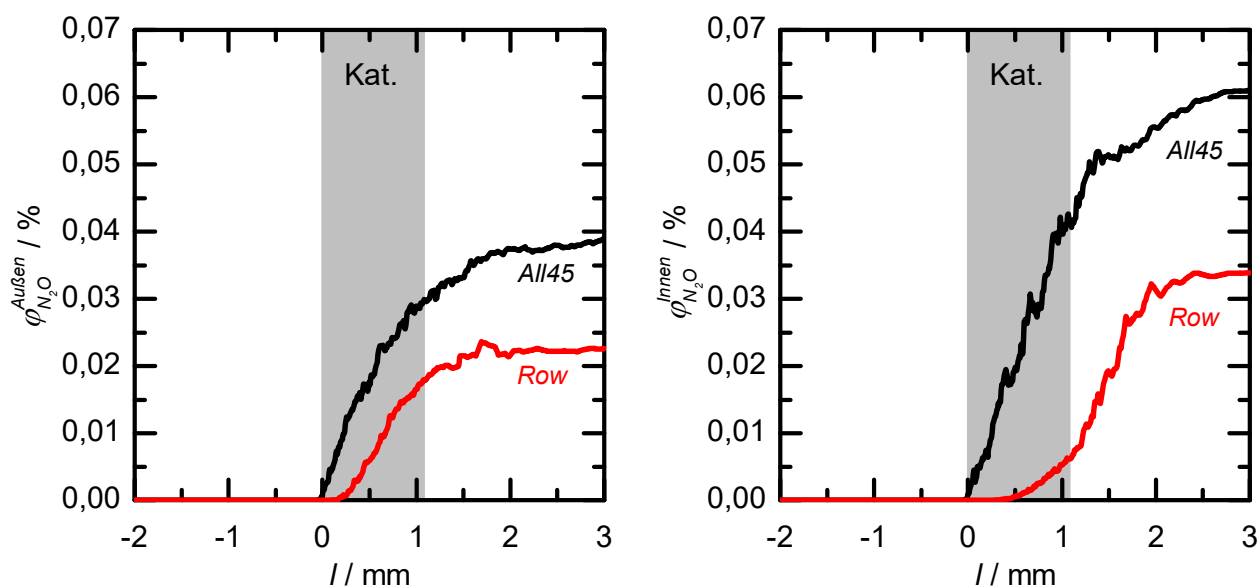


Abbildung 6.55: N_2O -Volumenanteil in zwei gedachten Linien durch eine äußere (links) und eine innere (rechts) Masche für den 10 mm Reaktor mit acht Webnetzen aus der CFD-Simulation.

Wie aus der vorhergehenden Betrachtung erwartet, zeigen die betrachteten Trajektorien eine bevorzugte N_2O -Bildung im Zentrum gegenüber dem Randbereich. Aus den gezeigten Verläufen lässt sich nicht auf das erste Netz als primäres Zentrum der N_2O -Bildung schließen. Dies ist, wie zuvor bereits bei der Betrachtung der Fluidtemperatur, der Lage der beiden Linien in der Maschenmitte zuzuschreiben. Das gebildete N_2O kann dort erst nach Durchmischung beobachtet werden. Entsprechend tritt der N_2O -Volumenanteil im Row-Modell deutlich später auf als im All45-Modell, bei dem die Strömung durch querende Drähte gestört ist. Das Maximum der N_2O -Menge wird erst nach Durchmischung hinter den Katalysatornetzen erhalten. Im Vergleich beider Modelle wird im All45-mehr N_2O gebildet als im Row-Fall.

Es werden im Folgenden der Ammoniakumsatz und die integralen Selektivitäten am Reaktorausgang beider Geometrien und beider Reaktordurchmesser betrachtet. Tabelle 6.25 zeigt die zugehörigen Zahlenwerte.

Tabelle 6.25: Ergebnisse der CFD-Simulation für Netzpaketmodelle im 10 und 30 mm Reaktor.

Reaktor	Netzpaket	T_{Mantel} / °C	T_{Feed} / °C	X_{NH_3} / %	S_{NO_x} / %	$S_{\text{N}_2\text{O}}$ / %
10 mm	All45	700	250	66,0	98,4	1,6
10 mm	Row	700	250	43,9	98,7	1,3
30 mm	All45	700	180	98,5	99,0	1,0
30 mm	Row	700	180	97,1	99,1	0,9

Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, dass der Einfluss der Orientierung der Netze zueinander mit zunehmendem Reaktordurchmesser abnimmt. Gleichzeitig ist der Einfluss auf die Selektivitäten als gering einzuschätzen, wohingegen insbesondere im 10 mm Reaktor ein großer Einfluss auf den Umsatz vorliegt. Im All45-Modell liegt mehr Drahtoberfläche frei in der Strömung, da es durch die Verdrehung zu weniger Strömungsschatten kommt (vergleiche hierzu Abbildungen 6.52 und 6.53). Dies kann den höheren Umsatz erklären. Dieser Effekt wird durch einen größeren Reaktordurchmesser und der damit verbundenen, größeren Gesamtfläche des Katalysators schwächer.

Weniger Strömungsschatten führen den Ergebnissen nach jedoch zu einer höheren N_2O -Selektivität. Auch diese Beobachtung ist im 10 mm ausgeprägter als im 30 mm Reaktor. Die nicht im Strömungsschatten liegenden Drahtoberflächen können von mehr N-Spezies erreicht werden, was zu einer größeren Bedeckung der Katalysatoroberfläche mit N-Atomen und somit zu einer höheren Bildungswahrscheinlichkeit von N_2O führt. Zu beachten ist, wie zuvor im Ein-Netz-Modell bereits diskutiert, dass die Strömungsgeschwindigkeit einen signifikanten Einfluss auf Umsatz und Selektivitäten hat. Die hier gezeigten Modelle wurden so gewählt, dass ein Vergleich mit den experimentellen Daten möglich ist. Daher resultieren die Unterschiede in der Strömungsgeschwindigkeit.

Aus den Simulationsdaten kann ein Verständnis erlangt werden, wie die Netzorientierungen den Umsatz und die Selektivitäten sowie weitere Parameter (Fluidtemperatur und Strömungsgeschwindigkeit) beeinflussen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Einfluss der Netzorientierung mit zunehmendem Reaktordurchmesser vernachlässigbar wird. Derzeit ist die Grenze der Möglichkeit zur Simulation ganzer Netzpakete in Reaktoren auf die hier gezeigten Geometrien und Reaktordurchmesser beschränkt, obwohl hier bereits Hochleistungsrechner zur Anwendung gekommen sind.

6.6.3. Zusammenfassende Betrachtung Netzmodelle in der CFD-Simulation

Es wurden sowohl Ein-Netz-Modelle (ein Webnetz) wie auch Modelle von Netzpaketen (acht Webnetze) im 10 und im 30 mm Reaktor mittels CFD-Simulation untersucht. Das Ein-Netz-Modell diente auf Grund seiner geringen Größe und Komplexität als Ausgangspunkt, um den Einfluss verschiedener Faktoren (Reaktorgröße, Manteltemperatur und Feedgastemperatur) zu diskutieren. Dabei zeigten sich qualitativ vergleichbare Ergebnisse mit den zuvor gezeigten experimentellen Trends. Darüber hinaus konnte durch Visualisierung von Temperatur- und Konzentrationsprofilen ein tiefergehendes Verständnis der zu Grunde liegenden Effekte erhalten werden. Insbesondere das radiale Temperaturprofil scheint für Reaktoren im Labormaßstab ein entscheidender Parameter zu sein. Dieses wird durch die Manteltemperatur, die Reaktionsrate, die Konvektion und damit indirekt die Feedgastemperatur und Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst.

Das Modell von Netzpaketen in verschiedenen Ausrichtungen der einzelnen Netzebenen stellt die Brücke zu den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit dar. Dabei zeigte sich, dass der Einfluss der Netzorientierung mit zunehmendem Reaktordurchmesser vernachlässigbar wird. Berücksichtigt werden müssen jedoch die getroffenen Vereinfachungen des Modells, wie z. B. dass es keinen Kontakt zwischen zwei Netzebenen und damit auch keinen direkten, axialen Wärmeübergang durch Leitung gibt.

Die Modelle von Netzpaketen zeigten jedoch auch die derzeitigen Grenzen der CFD-Simulation auf. Diverse Vereinfachungen und die Nutzung von Objektsymmetrien ermöglichen die Lösung der Modelle. Trotzdem sind diese noch sehr zeit- und ressourcenintensiv. Ohne weitere Vereinfachungen bzw. einer entsprechenden Entwicklung der Computertechnologie scheint die Simulation eines industriellen Reaktors inklusive Netzpaket derzeit noch nicht möglich.

6.7. Vergleich experimenteller Ergebnisse mit der CFD-Simulation für Netzkatalysatoren

Die Ergebnisse der Simulation von Netzpaketen im 10 und im 30 mm Reaktor werden mit den experimentellen verglichen. Dabei werden die integralen Umsätze und Selektivitäten betrachtet. Als experimentelle Referenzpunkte dienen die Daten nach 4 h Reaktionszeit.

Aus der Simulation werden nur Volumenanteile für NO nicht jedoch für NO₂ erhalten (s. Mechanismus Kapitel 5.). Dieses wird, der Annahme nach, nur in der Gasphase gebildet. Da die Ergebnisse in diesem Kapitel jedoch auch mit experimentellen Daten verglichen werden, wird der Konsistenz wegen im Weiteren von NO_x-Selektivitäten gesprochen. Im Falle der CFD-Ergebnisse basieren diese nur auf den Werten für NO und für die experimentellen Ergebnisse auf der Summe aus NO und NO₂.

10 mm Reaktor

Tabelle 6.26 zeigt den Ammoniakumsatz und die Selektivitäten der beiden Netzgeometrien aus der CFD-Simulation und des Referenzexperiments A1-4. A1-4 wurde im 10 mm Reaktor in der ersten Ausbaustufe mit acht Webnetzen durchgeführt. Die Bedingungen sind Kapitel 4.6.1. zu entnehmen.

Tabelle 6.26: Vergleich der Ergebnisse aus CFD-Simulation und Experiment für den 10 mm Reaktor.

Herkunft	Netzpaket bzw. Versuch	T_{Mantel} / °C	T_{Feed} / °C	X_{NH_3} / %	S_{NO_x} / %	S_{N_2O} / %
CFD	All45	700	250	66,0	98,4	1,6
CFD	Row	700	250	43,9	98,7	1,3
Experiment	A1-4	700	250	96,9	90,3	9,7

Die Daten zeigen deutliche Unterschiede sowohl in den Umsätzen als auch in den Selektivitäten zwischen den beiden Modellen und dem Experiment. Die CFD-Modelle zeigen nur geringe Unterschiede in den Selektivitäten, jedoch größere Unterschiede im Ammoniakumsatz. Im Vergleich zu dem experimentellen Ergebnis, zeigen beide Modelle geringere Umsätze und N₂O-Selektivitäten. Dieser Befund kann ein Indiz für einen unvollständigen Mechanismus und/oder falsch angepasste Parameter (z. B. E_A) in der Simulation sein. Insbesondere Gasphasenreaktionen, die zu einem höheren Umsatz und veränderten Selektivitäten führen können, wurden nicht berücksichtigt.

Andererseits kann auch ein unvollständiges Wärmeübertragungsmodell Grund für die Unterschiede sein. Konvektion und Wärmeleitung sind Bestandteile der Modelle. Nicht berücksichtigt wurde der Wärmeverlust durch Strahlung, der jedoch in der Literatur als vernachlässigbar angesehen wird (vgl. [Wis2018]). Beachtet werden muss auch, dass das Modell diverse Vereinfachungen enthält, wie z. B. ein fiktiver Abstand zwischen zwei Netzebenen. Im Experiment berühren sich jedoch alle Netzebenen direkt ohne einen Abstand. Dies kann die Ergebnisse und die Vergleichbarkeit auf Grund der geänderten Fluidodynamik und der fehlenden Wärmeleitung zwischen den einzelnen Netzebenen beeinflussen. Außerdem sollte die Validität des Reaktionsmechanismus von Krähnert et al. für die vergleichsweise hohen Strömungsgeschwindigkeiten des 10 mm Reaktors geprüft werden. Die Anordnung der Netze im Experiment ist gegenüber der Simulation weniger geordnet, was ebenfalls die Ergebnisse beeinflussen kann. Daneben können auch experimentelle Messungenauigkeit und mögliche Sekundärreaktionen, wie bereits zuvor diskutiert, zu den Unterschieden führen

Die gezeigten Unterschiede können an dieser Stelle keiner singulären Ursache zugeschrieben werden. Sie müssen in Kombination mit den folgenden Betrachtungen des 30 mm Reaktors mit Netzpaketen und Modellkatalysatoren (s. Kapitel 6.8.) bewertet werden.

30 mm Reaktor

Tabelle 6.27 zeigt den Ammoniakumsatz und die Selektivitäten der beiden Netzmodelle aus der CFD-Simulation im Vergleich zum Experiment A4-11 unter gleichen Randbedingungen. Die experimentellen Ergebnisse wurden in der vierten Ausbaustufe erhalten. Die Bedingungen des Versuchs sind Kapitel 4.6.4. zu entnehmen.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen des 10 mm Reaktors stimmen in diesem Fall die Ergebnisse der CFD-Simulation gut mit den experimentellen Daten überein. Sowohl der Ammoniakumsatz als auch die zugehörigen Selektivitäten weichen nur in geringem Umfang von den experimentellen Ergebnissen ab. Der gemessene Ammoniakumsatz ist dabei größer als in beiden Modellen. Die N_2O -Selektivität - und damit auch die gekoppelte NO_x -Selektivität - liegt zwischen den beiden Modellen.

Tabelle 6.27: Vergleich der Ergebnisse aus CFD-Simulation und Experiment für den 30 mm Reaktor.

Herkunft	Netzpaket bzw. Versuch	T_{Mantel} / °C	T_{Feed} / °C	X_{NH_3} / %	S_{NO_x} / %	S_{N_2O} / %
CFD	All45	700	180	98,5	99,0	1,0
CFD	Row	700	180	97,1	99,1	0,9
Experiment	A4-11	700	180	99,8	99,1	0,9

Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse für den größeren Reaktordurchmesser deutet auf einen geringeren Einfluss von im Modell nicht berücksichtigten Faktoren hin. Die einfachen Modelle scheinen hier gut die experimentellen Befunde beschreiben zu können. Bedacht werden sollte die Größe der Modelle. Die Simulation eines Viertels des 30 mm Reaktors ist bereits sehr zeit- (mehrere Tage auf einem HLR) und ressourcenaufwendig (Arbeitsspeicher). An dieser Stelle ist der heutigen Computertechnik und damit der CFD-Simulation solcher komplexen Geometrien noch eine Grenze gesetzt.

Der Vergleich der Simulations- mit vergleichbaren experimentellen Daten zeigte kein eindeutiges Bild. Im 10 mm Reaktor werden sowohl Umsätze als auch Selektivitäten nicht korrekt beschrieben. Im 30 mm Reaktor hingegen stimmen die Ergebnisse gut überein. Gründe hierfür können Grenzen des kinetischen Modells von Krähnert et al. sein, aber auch Effekte wie Gasphasenreaktionen. Diese spielen im kleineren Reaktor unter Umständen eine größere Rolle auf Grund des geringeren Umsatzes an den Netzen als im größeren Reaktor. Aber auch die getroffenen Vereinfachungen in den Modellen selbst können zu diesen Abweichungen führen, da diese im kleineren Reaktor ausgeprägter sein können. Eine weitergehende Beurteilung der Anwendbarkeit des vorhandenen Modells kann eventuell durch die folgende Untersuchung von Modellkatalysatoren (s. Kapitel 6.8.) erhalten werden.

6.8. Experimentelle und CFD Ergebnisse der Modellkatalysatoren

Für die Untersuchung des Mechanismus und der Kinetik der Ammoniakoxidation ist es notwendig, den Einfluss der Fluidodynamik von der Reaktion getrennt betrachten zu können. Ein möglicher Weg dieses Ziel zu erreichen, ist die Nutzung von Modellkatalysatoren, deren Fluidodynamik auf Grund der einfachen Geometrie wenig aufwendig berechnet werden kann. Experimentelle Ergebnisse können unter diesen Bedingungen direkt mit der zu Grunde gelegten Kinetik abgeglichen werden. Neue oder bestehende Reaktionsmodelle können dadurch für industriellen Bedingungen entwickelt oder optimiert werden.

Als mögliche Modellkatalysatoren werden in dieser Arbeit (und bereits zuvor von Hebisch in [Heb2016]) Vollkatalysatoren mit Bohrungen vorgestellt. Die drei Katalysatoren unterscheiden sich in den Bohrungsdurchmessern und der Anzahl der Bohrungen. Die beiden Parameter wurden so gewählt, dass alle drei Modelle eine vergleichbare Katalysatoroberfläche aufweisen. Die genauen Daten sind Kapitel 4.5.2. zu entnehmen.

Im Gegensatz zu Nebisch [Heb2016] wurden die Katalysatoren in dieser Arbeit in Ausbaustufe 4 der Versuchsanlage eingesetzt. Hebisch nutzte Ausbaustufe 2 der Anlage. Dabei traten Probleme mit der FTIR-Analytik auf Grund des Teilumsatzes an Ammoniak auf. Ein weiterer Unterschied zu der vorherigen Arbeit bildet die Wahl des CFD-Modells. Neben Modellvereinfachungen und Optimierungen des *Meshs* wurde in dieser Arbeit kein laminares Modell, sondern ein Turbulenzmodell (Standard $k-\epsilon$ -Modell) verwendet. Begründet ist dies durch die bessere Konvergenz für die betrachteten Modelle (s. Kapitel 5.4.2.).

Im Folgenden werden zunächst die experimentellen Ergebnisse und anschließend die Resultate der CFD-Simulation vorgestellt, bevor diese miteinander verglichen werden. Im Anhang in Tabelle 9.16 sind die Rohergebnisse der CFD-Simulationen dargestellt.

6.8.1. Experimentelle Ergebnisse

Die Ergebnisse der Pt-Vollkatalysatoren wurden in der Ausbaustufe 4 mittels QMS und einer Probennahme 2 cm hinter dem Katalysator im 30 mm Reaktor gewonnen. Die weiteren Versuchsbedingungen sind Tabelle 9.3 im Anhang zu entnehmen.

Abbildung 6.56 zeigt den Verlauf des Ammoniakumsatzes und der Selektivitäten gegen die Versuchszeit für alle drei Vollkatalysatoren.

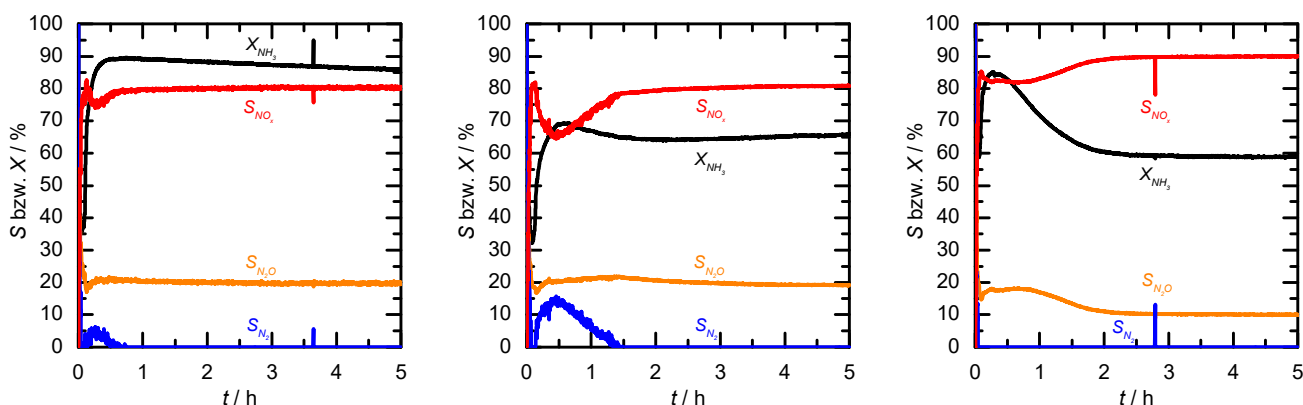


Abbildung 6.56: Selektivitäten und Ammoniak-Umsatz gegen die Versuchszeit der drei Modellkatalysatoren. Links: A4-19 7 x 8 mm. Mitte: A4-20 9 x 6 mm. Rechts: A4-21 25 x 2 mm.

Die Graphen zeigen Verläufe, die sich deutlich von denen bei Verwendung von Netzkatalysatoren unterscheiden. Auffallend sind vor allem eine deutlich verlängerte Einlaufphase in Verbindung mit der Bildung von Stickstoff und eine unterschiedlich ausgeprägte Instationarität über den kompletten Versuchsverlauf. Die zu Beginn beim 7 x 8 mm und 9 x 6 mm Katalysator auftretende Bildung von Stickstoff kann durch einen langsameren Anstieg der Temperatur im Vollkatalysator im Vergleich zu den Netzen erklärt werden. Im niedrigen Temperaturbereich von 200 bis 400 °C dominiert die Bildung von N_2 und N_2O . Die N_2O -Bildung durchläuft das Maximum bei 402 °C [Thi2000, Per2003]. Daraus kann geschlossen werden, dass die Temperatur im 9 x 6 mm-Katalysator am langsamsten ansteigt, gefolgt vom 7 x 8 mm-Katalysator und schließlich dem 25 x 2 mm-Katalysator. In letzterem steigt die Temperatur nach der Zündung schnell genug an, sodass keine Stickstoffbildung beobachtet wird. Dafür kann eine erhöhte Lachgasbildung zu Beginn erkannt werden. Diese ist weniger ausgeprägt auch beim 9 x 6 mm-Katalysator zu beobachten.

Der Verlauf der Umsätze an Ammoniak zeigt beim 7 x 8 mm-Katalysator einen instationären, abnehmenden Verlauf über den Versuchszeitraum. Der 9 x 6 mm-Katalysator zeigt im Gegensatz dazu eine leichte Zunahme des NH_3 -Umsatzes und der 25 x 2 mm-Katalysator schließlich einen stationären Verlauf nach einer Einlaufphase. Trotz vergleichbarer Katalysatoroberflächen sind Unterschiede in den Umsätzen zu erkennen. Den größten Umsatz zeigt der 7 x 8 mm-, gefolgt vom 9 x 6 mm- und dem 25 x 2 mm-Katalysator. Diese Beobachtung wird beim Vergleich der experimentellen Daten mit den Ergebnissen der CFD-Simulation (Kapitel 6.8.3.) diskutiert.

Abbildung 6.57 zeigt den Verlauf der Temperatur nach dem Katalysator für alle drei Vollkatalysatoren.

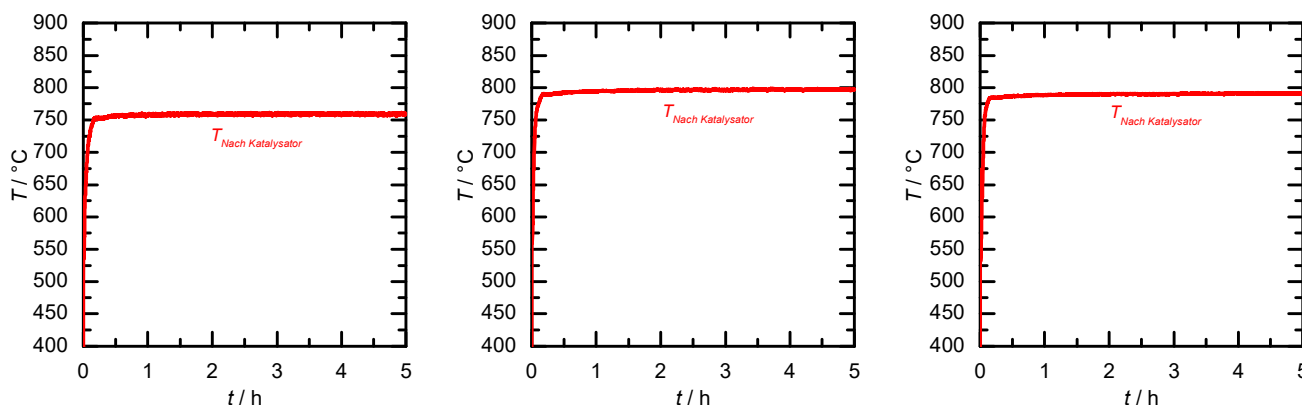


Abbildung 6.57: Temperatur nach dem Katalysator gegen die Versuchszeit der drei Modellkatalysatoren. Links: A4-19 7 x 8 mm. Mitte: A4-20 9 x 6 mm. Rechts: A4-21 25 x 2 mm.

Die gezeigten Temperaturverläufe nach dem Katalysator spiegeln die zuvor beschriebene Einlaufphase nicht wieder. Bereits kurz nach Zündung hat die Temperatur einen stationären Wert erreicht. Dieser ist für den 9 x 6 mm-Katalysator am höchsten, obwohl der Umsatz am 7 x 8 mm-Katalysator am größten ist. Für die Vollkatalysatoren kann die Temperatur hinter dem Katalysator demnach nur bedingt zur Interpretation genutzt werden. Dies kann durch die Lage des Thermoelements erklärt werden. Dieses, wie auch die Quarzglaskapillare zur Probennahme, sind mittig im Reaktor angeordnet und liegen somit im Ausgangsstrom der mittleren Bohrung. Auf Grund der zentralen Lage dieser Bohrung ist damit zu rechnen, dass der Gasstrom aus dieser Bohrung die höchste Temperatur aufweist und am wenigsten abhängig vom Temperaturprofil des restlichen Katalysators ist. Dies zeigt sich im nahezu stationären Verlauf für alle drei Katalysatoren.

Da die Ergebnisse z. T. keinen stationären Zustand zeigen, werden, wie zuvor bereits für die Netzkatalysatoren, Mittelwerte nach 4 h Reaktionszeit für den Vergleich mit der CFD-Simulation im Folgenden herangezogen. Dazu werden elf Werte (je fünf Werte vor und nach sowie der Wert bei exakt bei 4 h) gemittelt. Dies entspricht einen Zeitraum von je 55 s.

6.8.2. CFD-Ergebnisse

Die CFD-Ergebnisse wurden aus den in Kapitel 5.4.2. beschriebenen Modellen für die drei Vollkatalysatoren erhalten. Für die Auswertung der Ergebnisse werden verschiedene Hilfsmittel eingeführt. Die Betrachtung der Volumenanteile der einzelnen Komponenten, die Temperatur und die Fluidgeschwindigkeit werden in einer Ebene betrachtet, die den Vollkörper halbiert. Für den 7 x 8 mm- und den 9 x 6 mm-Katalysator ist dies symmetrisch möglich. Für den 25 x 2 mm Katalysator ist dies auf Grund der Anordnung der Bohrungen nicht symmetrisch möglich. Wie in 4.5.2. beschrieben, ist die Aufteilung und Anzahl der Löcher einer vergleichbaren Katalysatoroberfläche geschuldet. Diese drei Parameter werden zusätzlich entlang einer gedachten Linie durch die Vollkörpermitte betrachtet. Diese Linie liegt für alle drei Katalysatoren in der Mitte der zentralen Bohrung. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf die Veränderung der einzelnen Parameter vor, in und nach der Bohrung schließen. Für den Vergleich mit den Ergebnissen aus der Kapillare wird eine virtuelle Kreisfläche mit einem Durchmesser von 1 mm (analog zum Kapillardurchmesser) 2 cm hinter dem Vollkatalysator in der Simulation eingefügt. Der flächengemittelte Wert für die Volumenanteile der einzelnen Komponenten dient im Folgenden zum Vergleich mit den Ergebnissen aus der experimentellen Arbeit.

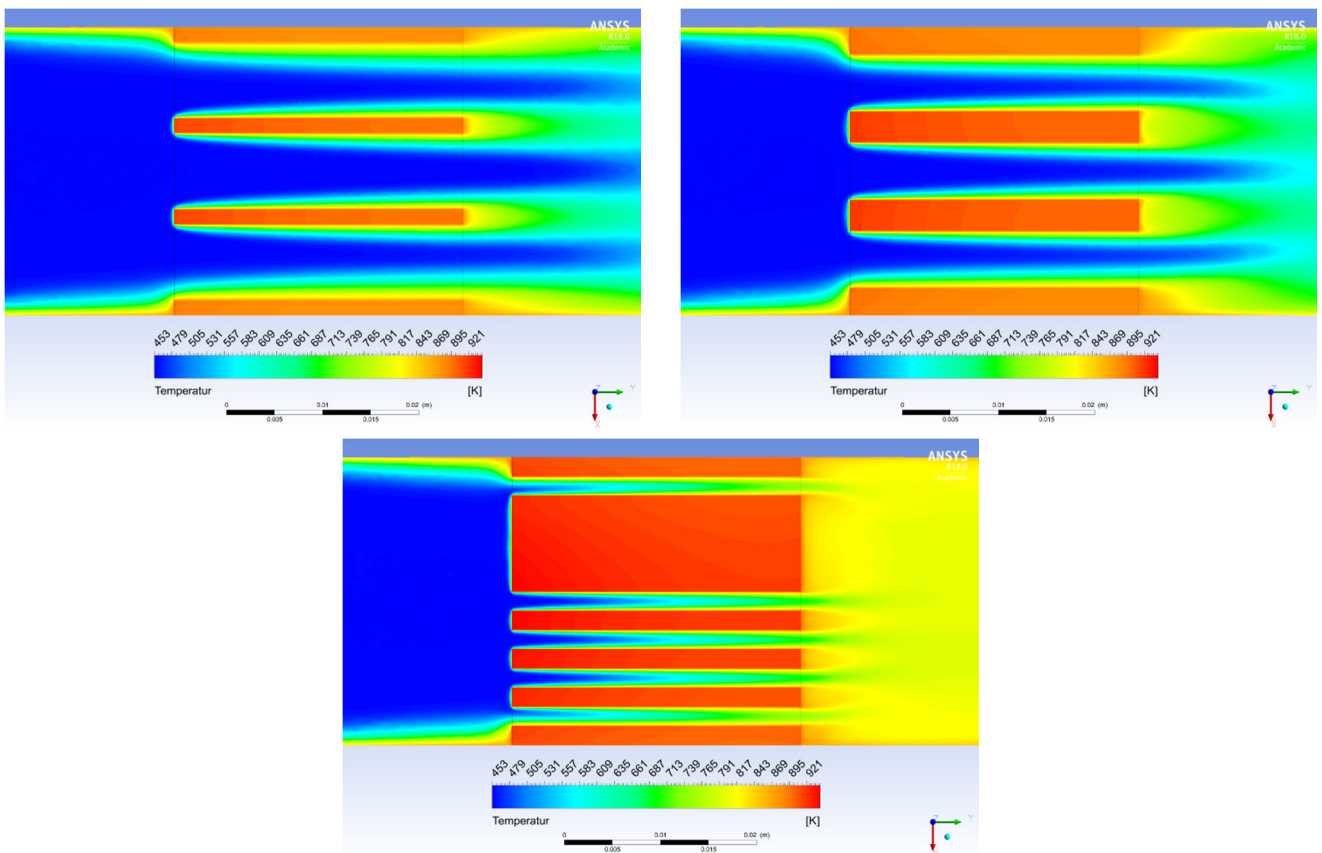


Abbildung 6.58: Temperaturen des Fluids und des Katalysators in einer Schnittebene für alle drei Katalysatormodelle aus der CFD-Simulation. Oben links: 7 x 8 mm. Oben rechts: 9 x 6 mm. Unten Mitte: 25 x 2 mm. Strömungsrichtung: Links nach rechts. Skalierung für Fluidtemperatur optimiert.

Im ersten Schritt werden die Ergebnisse der Temperaturen aus der Simulation dargestellt. Abbildung 6.58 zeigt die Temperaturen des Fluids und des Katalysators in der zuvor genannten Schnittebene für alle drei Modelle. Das Fluid strömt auf diesen Bildern von links nach rechts. Abbildung 6.59 zeigt die gleichen Ausschnitte wie 6.58 zuvor, jedoch mit einer veränderten Temperaturskala, um den axialen Temperaturverlauf im Katalysator deutlicher erkennbar zu machen. Abbildung 6.60 zeigt die Temperaturen der Katalysatorvorder- und Rückseite für alle drei Modelle.

Der Schnitt durch das Fluid und die Katalysatoren (Abb. 6.58) zeigt verschiedene Beobachtungen. Vor dem Katalysator wird die Fluidtemperatur im Randbereich durch die Temperatur des simulierten Reaktormantels (in diesen Simulationen analog zu den Versuchen: 600 °C) im Randbereich beeinflusst. Im Katalysatorinneren ändert sich die Fluidtemperatur unterschiedlich stark in Abhängigkeit vom Bohrungsdurchmesser. Je kleiner der Bohrungsdurchmesser ist, desto größer ist der Einfluss auf die Fluidtemperatur. Der größte Temperaturanstieg findet nahe den Reaktorwandungen statt. Am Ausgang der Bohrungen kommt es zur Durchmischung der Gasphase, die vergleichbar mit der einer Lochplatte ist. Dadurch stellt sich eine mittlere Gastemperatur ein. Diese liegt, bedingt durch die Reaktionswärme, höher als die Eingangstemperatur und unterscheidet sich für die drei Modelle. Ein kleinerer Lochdurchmesser führt zu einer höheren Gastemperatur hinter dem Katalysator.

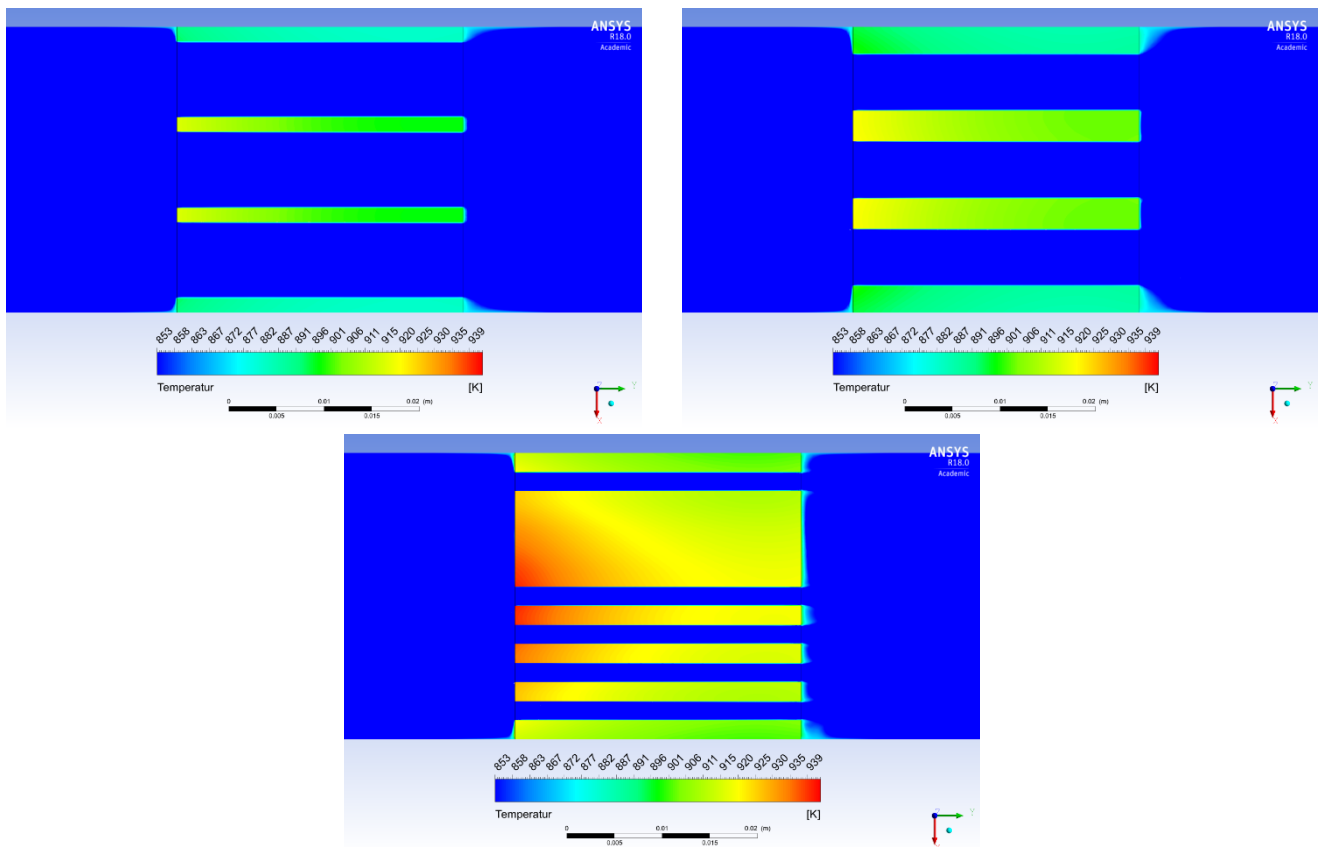


Abbildung 6.59: Temperaturen des Fluids und des Katalysators in einer Schnittebene für alle drei Katalysatormodelle aus der CFD-Simulation. Oben links: 7 x 8 mm. Oben rechts: 9 x 6 mm. Unten Mitte: 25 x 2 mm. Strömungsrichtung: Links nach rechts. Skalierung für Katalysatortemperatur optimiert.

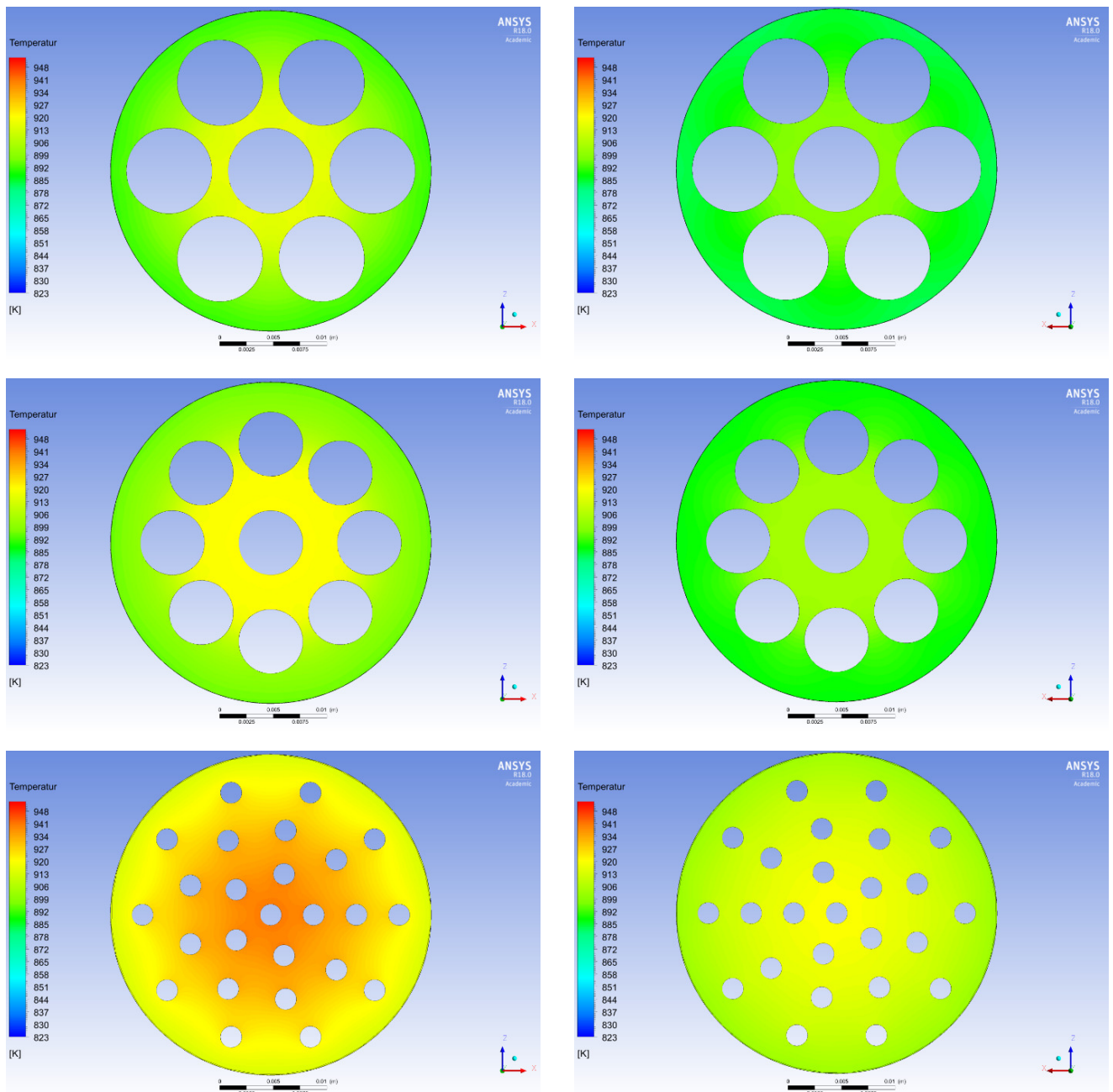


Abbildung 6.60: Temperaturen der Katalysatorvorder- und Rückseite für alle drei Katalysatormodelle aus der CFD-Simulation. Links: Vorderseite. Rechts: Rückseite. Von oben nach unten: 7 x 8 mm, 9 x 6 mm und 25 x 2 mm.

Die Temperatur des Katalysators selbst ist nicht homogen, sowohl in als auch orthogonal zur Strömungsrichtung. Die Randbereiche zeigen eine niedrigere Temperatur bedingt durch die Wärmeabfuhr zur Reaktorwandung. Die Temperaturen des Katalysators sind am Eingang der Bohrungen (links) höher als am Ausgang (rechts). Dies zeigt, dass der Großteil der Reaktionswärme am Eingang der Bohrungen frei wird und im hinteren Teil durch Konvektion des Fluids ausgetragen wird. Diese Beobachtung spiegelt sich auch in den Bildern in Abb. 6.60 wieder, die die Vorder- bzw. Rückseite der Vollkatalysatoren zeigen. Hier ist ebenfalls ein radiales Temperaturprofil für alle drei Modelle zu erkennen, wobei jeweils die Ränder kälter als das Zentrum sind. Die Vorderseite (links) zeigt eine höhere Temperatur als die Rückseite (rechts).

Abbildung 6.61 zeigt den Verlauf der Temperatur im Fluid entlang einer gedachten Linie durch die Mitte der zentralen Bohrung für die drei verschiedenen Katalysatormodelle. In dieser Abbildung ist der Durchgang durch den Katalysator mit einer grauen Fläche markiert und der Ort der Kapillare im

experimentellen Aufbau nach dem Katalysator mit einer Linie eingezeichnet. An dieser Stelle erfolgt in der Versuchsanlage auch die Temperaturmessung, sodass die dort gemessenen Werte mit denen aus der Simulation verglichen werden können.

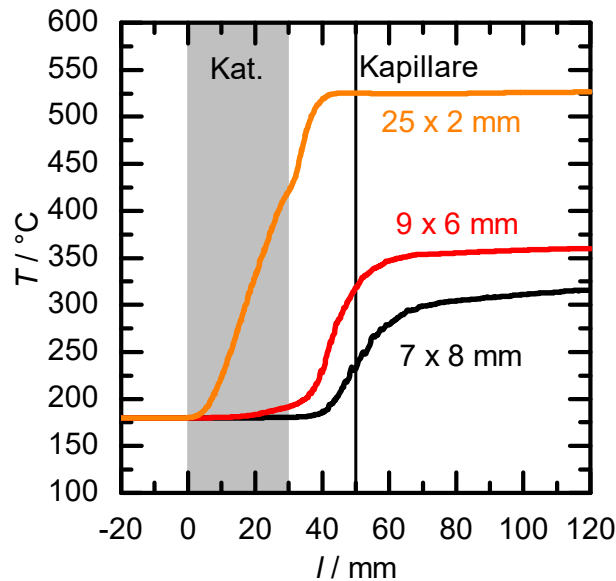


Abbildung 6.61: Verlauf der Fluidtemperatur entlang einer gedachten Linie durch die Mitte der zentralen Bohrung der drei Modellkatalysatoren aus der CFD-Simulation.

Der Verlauf der Fluidtemperatur zeigt eine stärkere Beeinflussung für kleinere Bohrungen durch einen geringeren Abstand zur heißen Katalysatorwand. Tatsächlich zeigen der 9 x 6 mm und der 7 x 8 mm Katalysator kaum einen Temperaturanstieg im Fluid innerhalb der Bohrung. Erst die Durchmischung am Ausgang der Katalysatoren führt zu einem deutlichen Temperaturanstieg. Beachtet werden muss, dass sich die hier abgebildeten Temperaturen ausschließlich auf das Zentrum der Bohrungen bezieht. Nahe den Katalysatorwandungen findet ein Temperaturanstieg im Fluid in den Bohrungen statt. Außerdem zeigt die Abbildung, dass die maximale Fluidtemperatur im Bereich der Kapillare für die beiden Katalysatoren mit großen Lochdurchmessern noch nicht erreicht ist. Eine vollständige Durchmischung wird bei diesen erst im weiteren Verlauf erreicht. In diesem Modell wurde der Einfluss der Strahlung nicht berücksichtigt.

In Abbildung 6.62 sind die Fluidgeschwindigkeiten in der Querschnittsfläche für alle drei Katalysatormodelle dargestellt.

Die Abbildung zeigt, wie erwartet, eine geringe Beeinflussung der Strömungsgeschwindigkeit im 7 x 8 mm- und 9 x 6 mm-Katalysator. Der 25 x 2 mm-Katalysator zeigt eine große Änderung der Strömungsgeschwindigkeit durch den sehr geringen Strömungsquerschnitt. Alle drei Modelle zeigen eine, im Vergleich zum Eingang, höhere Geschwindigkeit am Ausgang. Die folgende Expansion in den größeren Reaktordurchmesser von 30 mm führt zu den turbulenten Reynoldszahlen am Bohrungsausgang, die in Kapitel 5.4.2. diskutiert wurden. Abbildung 6.63 zeigt ergänzend den Verlauf der Strömungsgeschwindigkeit entlang der gedachten Linie durch die Reaktormitte. Hierin ist zu erkennen, dass die maximale Fluidgeschwindigkeit am Ausgang des Reaktors erreicht wird. Darauf folgt ein Abfall auf Grund der Expansion in den größeren Reaktordurchmesser bis hin zu einem konstanten Wert. Dieser liegt über der Eingangsgeschwindigkeit. Ursache ist die größere Fluidtemperatur am Reaktorausgang.

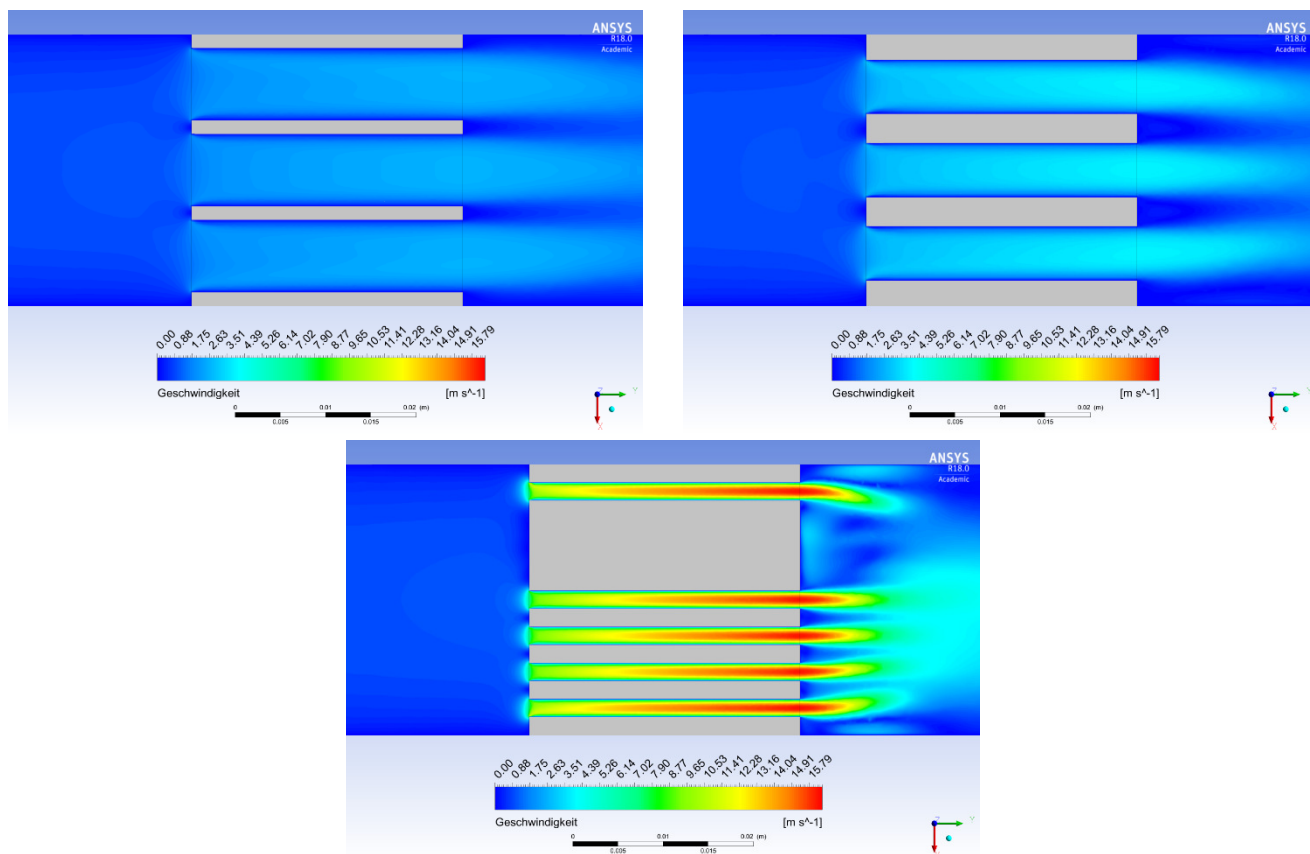


Abbildung 6.62: Geschwindigkeiten des Fluids in einer Schnittebene für alle drei Katalysatormodelle aus der CFD-Simulation. Oben links: 7 x 8 mm. Oben rechts: 9 x 6 mm. Unten Mitte: 25 x 2 mm. Strömungsrichtung: Links nach rechts.

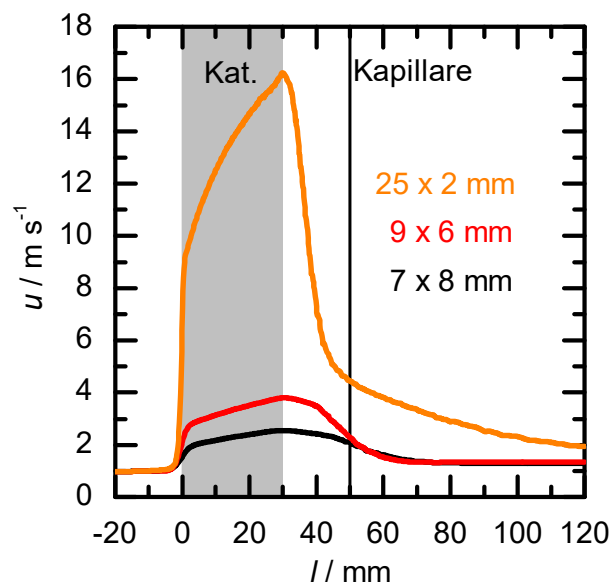


Abbildung 6.63: Verlauf der Strömungsgeschwindigkeit entlang einer gedachten Linie durch die Mitte der zentralen Bohrung der drei Modellkatalysatoren aus der CFD-Simulation.

Die Betrachtung des Reaktionsverlaufs erfolgt ebenfalls anhand der gedachten Linie durch die Reaktormitte. Abbildung 6.64 zeigt den Verlauf für die Volumenanteile von Ammoniak, NO und N₂O.

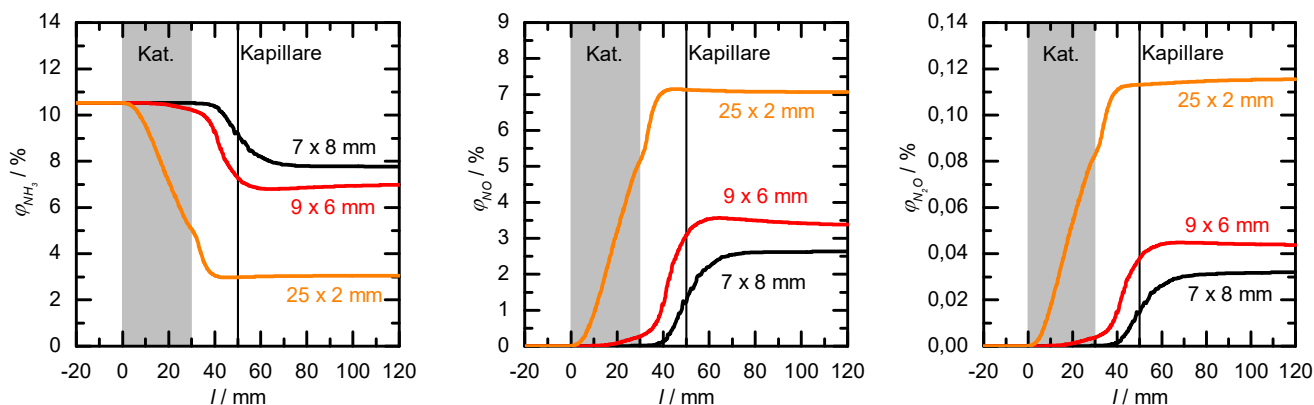


Abbildung 6.64: Verlauf der Volumenanteile von NH_3 , NO und N_2O entlang einer gedachten Linie durch die Mitte der zentralen Bohrung der drei Modellkatalysatoren aus der CFD-Simulation.

Trotz annähernd gleicher Katalysatoroberfläche zeigen die drei Modellkatalysatoren einen deutlichen Unterschied in ihren Reaktionsverläufen. Der 25 x 2 mm-Katalysator zeigt den größten Umsatz und damit auch die größten Mengen an produziertem NO und N_2O . Hin zu größeren Bohrungsdurchmessern nimmt der Ammoniakverbrauch ab. Ähnlich wie bei der Fluidtemperatur stellen sich die stationären Werte erst nach einer Durchmischungsstrecke ein. Die Ergebnisse sind ein Indiz dafür, dass im Bereich der Kapillare noch keine vollständige Durchmischung stattgefunden hat und somit dort lokal Werte gemessen werden. Dies wird für den folgenden Vergleich berücksichtigt, indem eine Kreisfläche mit 1 mm Durchmesser 2 cm hinter dem Katalysator im CFD-Modell betrachtet wird. Diese bestimmt die flächengemittelten Werte für die einzelnen Komponenten am Ort der Kapillare im Experiment. Der Umsatz und die Selektivitäten werden im Kapitel 6.8.3. diskutiert. Die Ergebnisse der Simulation zeigen keine Bildung von Stickstoff.

Abbildung 6.65 zeigt den Ammoniak-Volumenanteil in der Schnittfläche für alle drei Modelle. Abbildung 6.66 zeigt den N_2O -Volumenanteil am Eingang von je zwei Bohrungen.

Beide Abbildungen zeigen, dass der Ort der größten Produktbildung bzw. des größten Ammoniakverbrauchs am Eingang der Katalysatoren ist. Dort sind auch Stellen zu finden, an denen vorrangig N_2O gebildet wird (s. Abb. 6.66). Das ist mit dem hohen Bedeckungsgrad an N-Atomen an diesen Stellen zu erklären. Allerdings ist dies nur ein Indiz, da hier lediglich Volumenanteile gezeigt sind, die keine Zeitabhängigkeit aufweisen (im Gegensatz zu z. B. Reaktionsraten).

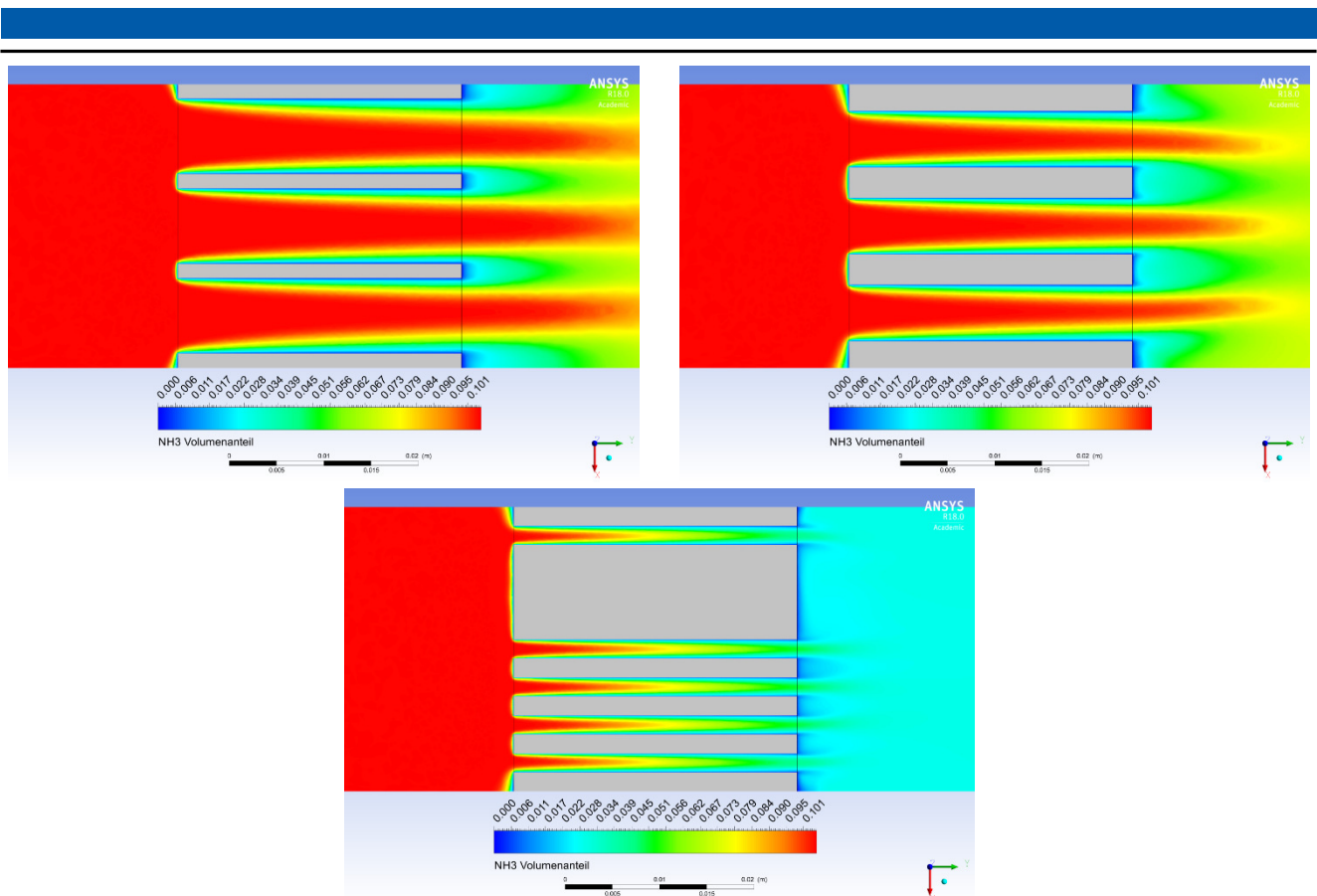


Abbildung 6.65: Ammoniakvolumenanteil in einer Schnittebene für alle drei Katalysatormodelle aus der CFD-Simulation. Oben links: 7 x 8 mm. Oben rechts: 9 x 6 mm. Unten Mitte: 25 x 2 mm. Strömungsrichtung: Links nach rechts.

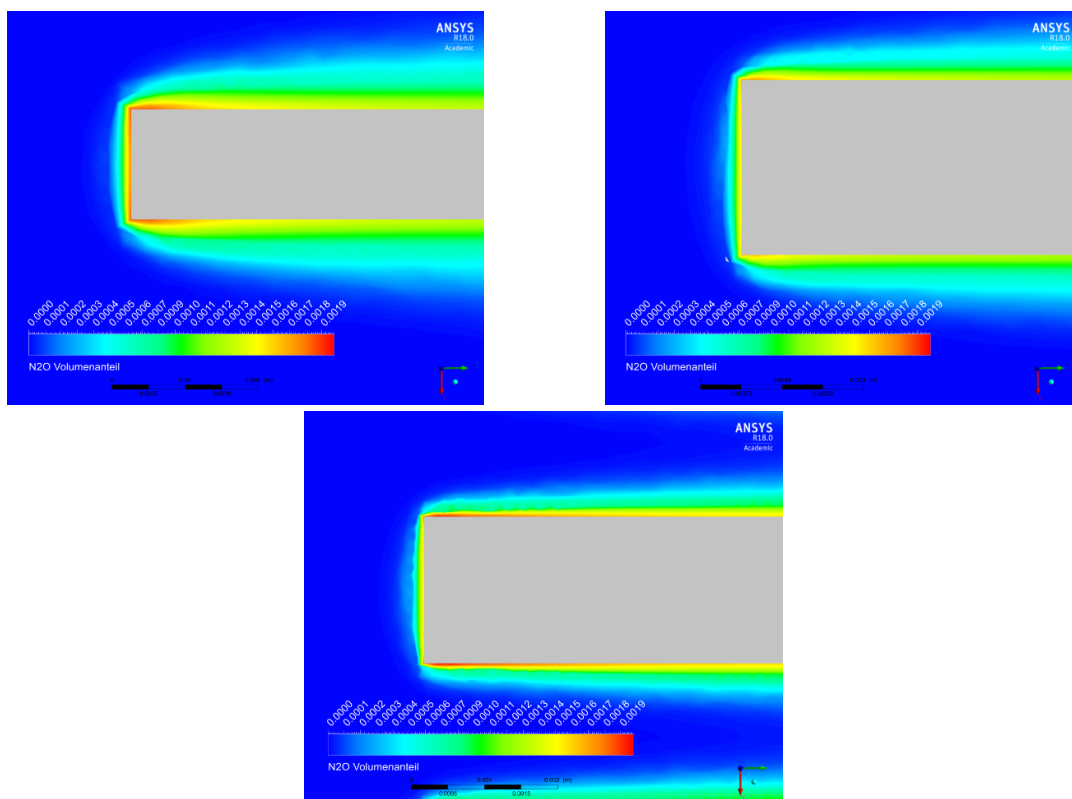


Abbildung 6.66: N₂O-Volumenanteil in einer Schnittebene für alle drei Katalysatormodelle aus der CFD-Simulation am Eingang der Bohrungen. Oben links: 7 x 8 mm. Oben rechts: 9 x 6 mm. Unten Mitte: 25 x 2 mm. Strömungsrichtung: Links nach rechts.

6.8.3. Vergleich von CFD- und experimentellen Ergebnissen

Zum Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit denen der CFD-Simulation dienen die Umsätze an Ammoniak, die Selektivitäten und die Temperaturen hinter dem Katalysator der drei Modellkatalysatoren. Der Umsatz und die Selektivität für die CFD-Simulationsergebnisse werden analog zu den Ergebnissen der FTIR-Analytik berechnet, wie in Kapitel 4.8.1. vorgestellt. Hierbei wird berücksichtigt, dass die Reaktion nicht volumenkonstant ist. Wie bereits erwähnt, zeigen weder Experiment (nach 4 h Reaktionszeit) noch CFD-Simulation die Bildung von Stickstoff an den Modellkatalysatoren. Deshalb wird die Selektivität zu N_2 im Folgenden vernachlässigt. Aus der Simulation werden nur Volumenanteile für NO nicht jedoch für NO_2 erhalten (s. Mechanismus Kapitel 5.), da dieses, der Annahme nach, nur in der Gasphase gebildet wird. Da die Ergebnisse in diesem Kapitel jedoch auch mit experimentellen Daten verglichen werden, wird der Konsistenz wegen im Weiteren von NO_x -Selektivitäten gesprochen. Im Falle der CFD-Ergebnisse basieren diese nur auf den Werten für NO und für die experimentellen Ergebnisse auf der Summe aus NO und NO_2 .

Abbildung 6.67 zeigt die Ammoniakumsätze und Selektivitäten für alle drei Modelle. Durchgehende Linien zeigen die experimentellen Ergebnisse. Gestrichelte Linien sind Ergebnisse aus der CFD-Simulation. Die Tabellen 6.28 und 6.29 zeigen die zugehörigen Zahlenwerte. Die Werte der CFD-Simulation wurden flächengemittelt einer Kreisfläche mit 1 mm Durchmesser im Abstand von 2 cm hinter dem Katalysator entnommen. Dies soll der Probennahmekapillare im Experiment entsprechen.

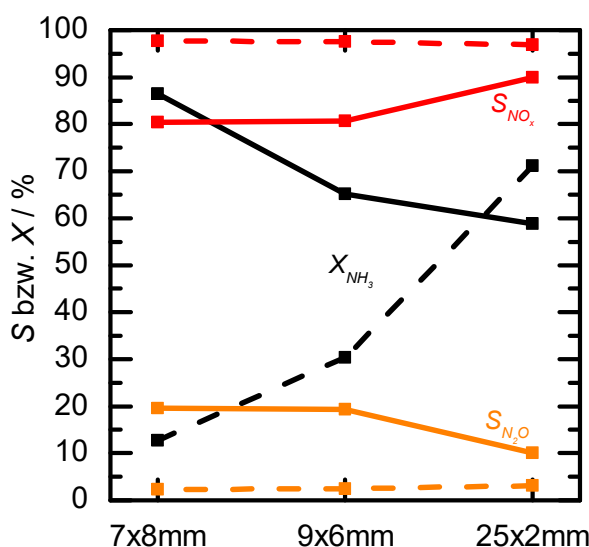


Abbildung 6.67: Experimentelle (durchgehende Linie, nach 4 h Reaktionszeit) und CFD-Ergebnisse (gestrichelte Linie) des NH_3 -Umsatzes bzw. der Selektivitäten.

Tabelle 6.28: Experimentelle Ergebnisse nach 4 h Reaktionszeit für die Vollkatalysatoren.

Versuch	Katalysator	$T_{Nach\ Katalysator}$ / °C	X_{NH_3} / %	S_{NO_x} / %	S_{N_2O} / %
A4-19	7 x 8 mm	759	86,5	80,4	19,6
A4-20	9 x 6 mm	797	65,2	80,7	19,3
A4-21	25 x 2 mm	791	58,8	90,0	10,0

Tabelle 6.29: Ergebnisse der CFD-Simulation für die Vollkatalysatoren.

Katalysator	$T_{\text{Nach Katalysator}}$ / °C	X_{NH_3} / %	S_{NO_x} / %	$S_{\text{N}_2\text{O}}$ / %
7 x 8 mm	232	12,8	97,7	2,3
9 x 6 mm	319	30,4	97,6	2,4
25 x 2 mm	525	71,2	96,9	3,1

Die Ergebnisse der CFD-Simulation weichen deutlich von den experimentell gemessenen Resultaten ab. Besonders auffällig ist der gegensätzliche Verlauf beim Umsatz an Ammoniak. Auch die Selektivität zu N_2O zeigt einen entgegengesetzten Verlauf und ist im Experiment um einen Faktor zehn höher als in der Simulation. Zur Diskussion dieser Ergebnisse werden verschiedene Katalysatoreigenschaften betrachtet. Neben der Katalysatoroberfläche der Vorder- und Rückseite $A_{\text{Vorder} + \text{Rückseite}}$ sowie der Mantelflächen in den Bohrungen $A_{\text{Bohrungen}}$ (Berechnungen s. Kapitel 4.5.2.) wird auch das Verhältnis der beiden Parameter betrachtet.

Alle genannten Katalysatoreigenschaften sind in Tabelle 6.30 aufgelistet.

Tabelle 6.30: Katalysatoreigenschaften der drei Modellkatalysatoren.

Katalysator	$A_{\text{Vorder}+\text{Rückseite}}$ / mm^2	$A_{\text{Bohrungen}}$ / mm^2	$\frac{A_{\text{Bohrungen}}}{A_{\text{Vorder}+\text{Rückseite}}}$
7 x 8 mm	710,0	5278,0	7,4
9 x 6 mm	904,8	5089,5	5,6
25 x 2 mm	1256,6	4712,5	3,8

Die Ergebnisse der Simulation zeigen, dass mit einem geringeren Verhältnis von $A_{\text{Bohrungen}}$ zu $A_{\text{Vorder}+\text{Rückseite}}$ ein höherer Umsatz erreicht wird. Daraus kann geschlossen werden, dass ein großer Anteil der Reaktion an der Stirnfläche des Katalysators abläuft. Dafür sprechen auch die Ergebnisse aus der CFD-Simulation bezüglich des Temperaturprofils im Katalysator, die an der Front eine höhere Temperatur zeigen. Daneben haben kleine Bohrungen ein günstigeres Oberflächen- zu Volumenverhältnis.

Im Gegensatz dazu zeigen die experimentellen Ergebnisse, dass ein größeres Verhältnis von $A_{\text{Bohrungen}}$ zu $A_{\text{Vorder}+\text{Rückseite}}$ und somit eine geringere Strömungsgeschwindigkeit in den Bohrungen zu einem höheren Umsatz führt. Die größere Verweilzeit zusammen mit dem größeren Anteil an Katalysatoroberfläche in den Bohrungen führt in Realität zu einem höheren Umsatz und zu einer höheren Selektivität zu N_2O .

Zwei mögliche Erklärungsansätze für die Unterschiede sind denkbar. Zum einen werden in der Simulation keine Gasphasenreaktionen berücksichtigt. Durch die längere Verweilzeit bei größeren Bohrungsdurchmessern verbleibt das Gas länger im heißen Kanal des Katalysators. Die dortige Temperatur kann zu Gasphasenreaktionen und somit zu einem größeren Umsatz an NH_3 führen. Zum anderen sind Readsorptionsvorgänge denkbar, die zu den Unterschieden in den Selektivitäten führen können. Der zu Grunde liegende Mechanismus von Krähnert et al. beinhaltet die Readsorption von NO (s. Kapitel 3.5.2. bzw. 5.2.) und die Folgereaktion zu z. B. N_2O . Die kinetischen Parameter können zu einer zu geringen Berücksichtigung dieses Reaktionspfades im Vergleich zum Experiment führen. Die Readsorption von N_2O ist kein Bestandteil des mechanistischen Modells.

Neben diesen Erklärungen müssen auch grundlegende Fehler in der Simulation in Betracht gezogen werden. So kann an dieser Stelle nicht abschließend die Anwendbarkeit eines Standard k - ϵ -Modells auf diese Geometrien bewertet werden. Die Verwendung von einem laminaren Modell [Heb2016] zeigte ebenso Abweichungen von den Messergebnissen, wie die hier vorgestellten Ergebnisse. Einen entscheidenden Einfluss bei der Betrachtung dieser Reaktion hat die Massentransportlimitierung. Fehler in den zu Grunde liegenden Diffusionskoeffizienten können somit auch einen Einfluss auf die Resultate haben. Entsprechend kritisch müssen diese in folgenden Arbeiten hinterfragt werden. Ein offensichtlicher Fehler, dessen Einfluss jedoch schwer abzuschätzen ist, ist die Anwendung der Kinetik von Krähnert et al. auf eine Pt-/Rh-Legierung. Diese wurde ursprünglich für reines Platin bestimmt.

Die Unterschiede in den Temperaturen hinter dem Katalysator können verschiedene Ursachen haben. In erster Linie führt ein geringerer Umsatz an Ammoniak zu einer geringeren Reaktionswärme und somit zu geringeren Fluidtemperaturen. Die Umsätze in der Simulation sind deutlich geringer als im Experiment, was ein Grund für die geringeren Fluidtemperaturen ist. Daneben ist jedoch auch, bedingt durch den nicht vollständigen Umsatz, eine Sekundärreaktion mit der Thermoelementspitze als Katalysator denkbar. Die gemessene Temperatur wäre dann mit der Reaktionswärme dieser Reaktion verbunden. Diese Sekundärreaktion beeinflusst nicht die Ergebnisse der QMS-Messung, da die Kapillare parallel zum Thermoelement verbaut ist.

6.8.4. Zusammenfassung Modellkatalysatoren

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass das Anlagenkonzept (Ausbaustufe 4) in der Lage ist, Modellkatalysatoren unter nicht Vollumsatzbedingungen zu untersuchen und Unterschiede zwischen verschiedenen Geometrien zu bestimmen. Auch die Umsetzung der Simulation von Modellkatalysatoren mittels CFD mit implementierter Reaktionskinetik ist möglich und konnte hier gezeigt werden.

Der Vergleich der Resultate zeigte Diskrepanzen zwischen den experimentellen Ergebnissen und der CFD-Simulation. Bezüglich N_2O -Selektivität und NH_3 -Umsatz zeigten sich sogar gegenläufige Trends im Vergleich der drei Modellkatalysatoren. Diese Unterschiede können verschiedene Ursachen haben:

- Fehlerhaftes CFD-Modell
- Fehlerhafte Stoffdaten in der CFD-Simulation
- Schwächen des kinetischen Modells
- Nicht berücksichtigte Gasphasenreaktionen.

Fehler im CFD-Modell kann z. B. die Wahl eines Standard k - ϵ -Modells für die Simulation der Modellkatalysatoren sein. Eine Möglichkeit dies zu umgehen, ist die Entwicklung von Modellkatalysatoren, die Messungen unter absolut laminaren Bedingungen zulassen. Auf Grund der entscheidenden Rolle der Massentransportlimitierung in der Reaktion sind insbesondere auch die zu Grunde liegenden Stoffdaten kritisch zu hinterfragen.

Ebenso sollte das kinetische Modell auf z. B. nicht berücksichtigte Reaktionspfade hin untersucht werden. Hilfreich kann auch eine Sensitivitätsanalyse anhand der bereits erhaltenen Ergebnisse sein. Eine Neuentwicklung bzw. Optimierung des vorhandenen Modells und dessen Erweiterung auf verschiedene Legierungen ist ein Ziel, das mit der hier vorgestellten Plattform aus Versuchsanlage und CFD-Simulation zukünftig ermöglicht werden soll.

Nicht zuletzt ist auch an dieser Stelle die Frage nach dem Einfluss von Gasphasenreaktionen zu stellen. Denn eine mögliche Interpretation der höheren NH_3 -Umsätze bei längerer Verweilzeit in den Bohrungen der Modellkatalysatoren sind homogene Reaktionen in der heißen Katalysatorzone.

Zusammenfassend konnten die Möglichkeiten zur Anwendung von Modellkatalysatoren auf beiden Seiten der Plattform gezeigt werden. Ein Brückenschlag zwischen beiden ist im Rahmen dieser Arbeit jedoch noch nicht vollständig möglich gewesen. Verschiedene Ursachen hierfür konnten aufgezeigt werden und sind in folgenden Arbeiten weitergehend zu untersuchen.

6.9. Diskussion der Stickstoffselektivität

Eine deutliche Diskrepanz zwischen den gemessenen Werten industrieller Anlagen und der Versuchsanlage in dieser Arbeit ist die Stickstoffselektivität. In allen vier Ausbaustufen, unabhängig von der Analytik- bzw. Berechnungsmethode, konnte keine messbare Menge an Stickstoff aus Reaktion festgestellt werden. Auch der in der CFD-Simulation verwendete Mechanismus von Krähnert et al. [Kra2005, Kra2008] zeigt für alle Modelle keine Stickstoffbildung. Die Kinetik beschreibt die experimentellen Resultate nur bedingt (Netzmodelle: S. Kapitel 6.6. bzw. 6.7.) oder kaum (Modellkatalysatoren: S. Kapitel 6.8.), was auf die zu Grunde liegenden Messungen fernab von industriellen Bedingungen (s. Kapitel 3.5.2. und 3.5.4.) zurückzuführen ist. Allerdings stimmt die Kinetik in dieser Hinsicht mit den experimentellen Ergebnissen überein.

Ursachen für die experimentell nicht gemessene Stickstoffbildung können vielfältig sein und sollen anhand folgender, möglicher Gründe diskutiert werden:

- Analytikmethode
- Messgenauigkeit der Analytik
- Ort der Probennahme.

Industriell ist immer noch die nasschemische Bestimmung der Säurekonzentration zusammen mit einer kombinierten NO_x - und N_2O -Analytik (meist FTIR) am Ausgang der Absorptionskolonne (*end of pipe*) gängig. Daraus wird ersichtlich, dass die in der Industrie bestimmten Stickstoffselektivitäten aus Bilanzierung stammen. Ähnlich wurde in dieser Arbeit in den Ausbaustufen 1 und 2 unter Nutzung der FTIR-Analytik verfahren. Im Gegensatz zur industriellen, zweistufigen Bestimmung können mit der hier vorgestellten Methode alle IR aktiven Komponenten online und zeitgleich bestimmt werden. Die Menge an gebildetem Stickstoff wird durch Bilanzierung der eingebrachten Stickstoffmenge durch Ammoniak und der detektierten Stickstoffmenge an N-haltigen Produkten (NO , N_2O und NO_2) erhalten. Dabei wird berücksichtigt, dass die Reaktion nicht-volumenkonstant verläuft. Ab Ausbaustufe 3 wurde ein QMS eingesetzt, das zusätzlich Stickstoff und Sauerstoff quantifizieren kann. Im Vergleich zur industriellen Analytik ist die hier vorgestellte Methode also umfassender und ermöglicht die online Messung der Komponenten.

Die Messgenauigkeit der industriellen Ergebnisse kann nicht bewertet werden. Die Genauigkeit der beiden Methoden dieser Arbeit wird im Kapitel 6.5. betrachtet. Die QMS bietet gegenüber der FTIR den Vorteil, dass sie Stickstoff direkt quantifizieren kann. Allerdings muss beachtet werden, dass nur geringe Mengen an Stickstoff gebildet werden. Die Betrachtung industrieller Ergebnisse zur Stickstoffbildung ergeben Selektivitäten von ca. 2,5 % (nach [Eur2007]). Die Aufgabe ca. 2500 ppm N_2 (L L^{-1}) (bezogen auf 10 % (L L^{-1}) Ammoniak im Feed bei Vollumsatz) aus der Reaktion zusätzlich zum Anteil von Stickstoff in der Luft zu bestimmen, ist eine Herausforderung für die

Analytik. Dies ist eine mögliche Ursache für die nicht gemessene Stickstoffmenge aus Reaktion. Umgangen werden könnte dies durch Nutzung synthetischer Luft, bei welcher der Stickstoffanteil durch ein anderes Inertgas (z. B. Ar) ersetzt ist. Allerdings bringt diese Lösung auch Nachteile mit sich. Zum einen ist dies für Versuche unter industriellen Bedingungen logistisch aufwendig. Für einen fünfstündigen Versuch, wie er hier zumeist genutzt wurde, sind ca. 20,5 m³ synthetische Luft nötig. Dies entspricht mehr als zwei 50 L Gasflaschen mit 200 bar Druck ohne An- und Abfahrvorgang. Zum anderen gilt es zu bedenken, dass durch den Austausch von Stickstoff gegen ein anderes Inertgas auch die Eigenschaften des Fluids (Wärmekapazität, Viskosität etc.) geändert werden. Für die grundlegende Frage nach der Stickstoffbildung ist allerdings ein solcher Versuch für folgende Arbeiten notwendig.

Letztlich kann auch der Ort der Probennahme ein möglicher Grund für die Abweichungen zwischen industriellen Ergebnissen und den hier vorgestellten sein. Bis einschließlich der dritten Ausbaustufe wurde in einem Analytikbypass gemessen. Ab Ausbaustufe 4 wurde eine Quarzglaskapillare eingesetzt, die eine Probennahme direkt hinter den Katalysatornetzen ermöglichte. Insgesamt ist der Weg zwischen Ort der Reaktion und Analytik in der Versuchsanlage, unabhängig von der Ausbaustufe, deutlich kürzer - bezogen auf die Verweilzeit zwischen Katalysator und Analytik - als in einer industriellen Anlage. Diese längere Verweilzeit kann zu homogenen Sekundärreaktionen in der Gasphase führen, die zumeist im thermodynamisch stabilsten Produkt, hier N₂, enden (s. Reaktionen Kapitel 3.3.). Außerdem sind heterogene Reaktionen mit Wandungen aus Stahl denkbar, sofern die Temperaturen entsprechend hoch sind. Alle diese möglichen Quellen der Stickstoffbildung sind bei der Analytik der vierten Ausbaustufe ausgeschlossen. Fraglich ist an dieser Stelle also, ob die gemessenen Stickstoffselektivitäten in der Industrie von katalytischen Reaktionen an den Netzen oder aus Sekundärreaktionen stammen. Die dort genutzte Analytikmethode lässt keine Unterscheidung zwischen beiden möglichen Quellen zu.

Abschließend kann an dieser Stelle die Bildung von Stickstoff durch Reaktion an den Katalysatornetzen gänzlich ausgeschlossen werden. Mögliche Ursachen sind die Detektion von geringen Mengen N₂, die durch Reaktion entstehen, neben dem Stickstoffanteil aus der Luft und generelle Messfehler. Aber auch die industriellen Messwerte müssen auf Grund ihrer Methodik kritisch hinterfragt werden. Zudem ist eine sekundäre Bildung von Stickstoff aus den Produkten zu bedenken, da industrielle Analytik *end of pipe* durchgeführt wird.

Mit dieser Beobachtung aus dem experimentellen Teil stimmen die Ergebnisse aus der CFD-Simulation überein. Der dort eingesetzte Mechanismus von Krähnert et al. zeigt ebenfalls unter den gegebenen Bedingungen keine Stickstoffbildung. In diesem sind keine möglichen Sekundärreaktionen implementiert.

Das Verständnis wo und wodurch N₂ gebildet wird, ist aus ökologischer Sicht bislang weniger relevant als die Vermeidung des Treibhausgases N₂O. Allerdings verbraucht auch die Bildung von Stickstoff den energieintensiv gewonnenen Ammoniak, weshalb eine Reduktion ökologisch und ökonomisch von Interesse sein muss. Diese Lücke im Verständnis des Verfahrens haben zukünftige Arbeiten zu schließen.

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Pt-katalysierte Ammoniakoxidation als erster Verfahrensschritt zur großtechnischen Herstellung von Salpetersäure nach dem Ostwald-Prozess untersucht. Mehr als 50 Mio. t Salpetersäure [Bae2005] werden jährlich fast ausschließlich nach diesem über 100 Jahre alten und heute optimierten Verfahren produziert. Entscheidend für die Ausbeute an HNO_3 ist der erste Verfahrensschritt: Die Ammoniakoxidation. Nebenprodukte sind Stickstoff und Lachgas, wobei letzteres als Treibhausgas gilt und als entsprechend problematisch zu betrachten ist.

Als Katalysatoren kommen flächendeckend (Strick-)Netze aus Platin bzw. Platin-/Rhodium- und Platin-/Rhodium-/Palladium-Legierungen zur Anwendung. Die Entwicklung und Optimierung dieser Netze basiert weitgehend auf empirischen Daten aus den industriellen Anlagen. Hauptgrund sind die Reaktionsbedingungen mit Temperaturen größer $1000\text{ }^\circ\text{C}$, aggressive Medien (NH_3 und NO_x) und die Massentransportlimitierung der Reaktion. Deshalb haben sich bisherige Arbeiten häufig auf leicht kontrollierbare Bedingungen im Vakuum und/oder unter Verdünnung beschränkt. Gleiches gilt auch für bisherige mechanistische und kinetische Modelle, die zumeist fernab von industriellen Bedingungen bestimmt wurden.

Um diese Lücke im Verständnis des Verfahrens zukünftig sukzessive schließen zu können, wurde hier eine Plattform aus Versuchsapparatur im Labormaßstab und einer CFD-Simulation mit implementierter Reaktionskinetik vorgestellt. Letztere ist auch Gegenstand weiterer Arbeiten [Wis2018]. Beide Säulen konnten im Rahmen dieser Arbeit ihre Vorteile unter Beweis stellen. Mögliche Ansätze zum Brückenschlag zwischen beiden konnten gegeben werden, jedoch ist dieser noch nicht abschließend erfolgt. In diesem Sinne stellt diese Arbeit mit ihren Ergebnissen eine Grundlage für folgende Untersuchungen dar und hat neben der Bereitstellung der nötigen Werkzeuge auch einige Ergebnisse aufzeigen können, deren weitere Untersuchung von Interesse sind.

Die Entwicklung der Versuchsapparatur zur Untersuchung der Pt-katalysierten Ammoniakoxidation unter industriellen Bedingungen über vier Ausbaustufen wurde vorgestellt. Dabei unterscheiden sich die Ausbaustufen in den Reaktoren, der Analytik und im Probennahmeort. Allen gemeinsam ist jedoch, dass eine online Prozessanalytik zu Grunde liegt, die einen enormen Fortschritt zu bisherigen, meist nasschemischen, Analytikmethoden in industriellen Anlagen darstellt. Im Folgenden werden die Ausbaustufen und die daraus erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst.

Ausbaustufe 1:

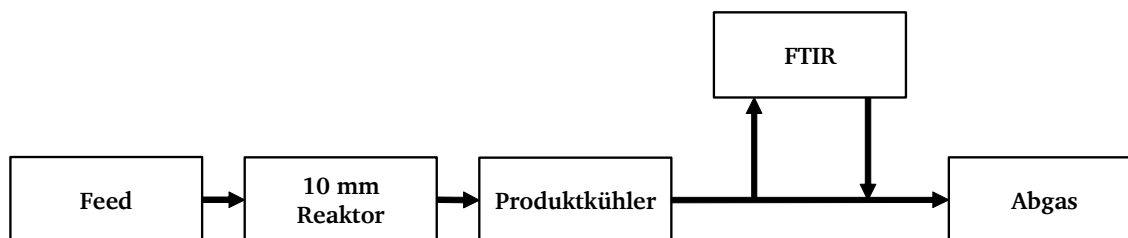


Abbildung 7.1: Schema der Anlagenkonfiguration in Ausbaustufe 1.

In der ersten Ausbaustufe kam ein 10 mm Reaktor mit FTIR-Analytik zur Anwendung. Die Proben wurden im Bypass zum Hauptproduktstrom entnommen und analysiert, was einer *End of pipe*-Lösung entspricht. Dabei konnte gezeigt werden, dass bei einem kleinen Reaktordurchmesser mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten der Wärmeverlust über die Reaktorwandung und die Konvektion des Reaktionsmediums signifikant sind. Hierzu wurden Versuche zur Variation der Reaktorheizmanteltemperatur (damit verbunden eine Variation des Wärmeverlusts über die

Reaktorwandung) und der Feedgastemperatur durchgeführt. Mit jeweils steigender Temperatur konnte eine geringere Lachgasselektivität erhalten werden. Im Gegensatz zu industriellen Anlagen konnte die berechnete adiabatische Temperatur nicht erreicht werden.

Insgesamt zeigten die Ergebnisse des 10 mm Reaktors jedoch um ca. Faktor zehn größere Lachgasselektivitäten im Vergleich zu industriellen Anlagen. Daraus folgte die notwendige Reduktion der Strömungsgeschwindigkeit und der Wärmeverluste über die Reaktorwandung durch Konzeption eines Reaktors mit größerem Durchmesser.

Ausbaustufe 2:

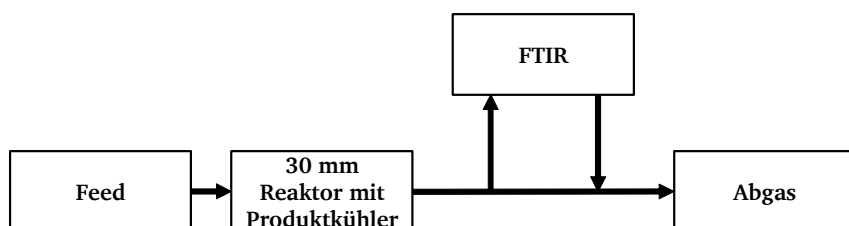


Abbildung 7.2: Schema der Anlagenkonfiguration in Ausbaustufe 2.

In der zweiten Ausbaustufe, und in allen folgenden, kam ein eigens konstruierter 30 mm Reaktor mit integriertem Produktkühler zur Anwendung. Die Analytik wurde in dieser Stufe ebenfalls mittels FTIR im Bypass zum Hauptproduktstrom durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass in Bezug auf Umsatz und Lachgasselektivität vergleichbare Ergebnisse zu industriellen Anlagen erhalten wurden.

Eine Untersuchung von kommerziellen Stricknetzen (TypA) mit verschiedenen Pt-/Rh-Legierungen und einem Webnetz führte zu unerwarteten Ergebnissen:

- Ein reines TypA-Stricknetzpaket zeigt eine höhere N_2O -Selektivität als ein flächen- und legierungsgleiches Webnetz.
- Ein höherer Rhodiumanteil in einem TypA-Stricknetz führt zu einer höheren N_2O -Selektivität.

Daten aus der Industrie zeigten bislang genau entgegengesetzte Trends in der Lachgasselektivität, weshalb großtechnisch nahezu ausschließlich Stricknetzpakete eingesetzt werden. Allerdings muss bei diesen Ergebnissen beachtet werden, dass die Zeitachse im großtechnischen Prozess 180 Tage und mehr beträgt, wohingegen diese Ergebnisse nach fünf Stunden Reaktionszeit erhalten wurden. Effekte durch Oberflächenrestrukturierungen sind für das System bekannt, konnten bislang kaum oder gar nicht in Versuchsanlagen untersucht werden, da diese nur unter industrienahen Bedingungen auftreten.

Entsprechend wurden anschließend die Netze mittels REM untersucht, um diese Oberflächenveränderungen auch in der Laboranlage nachzuweisen. Hierbei konnten die bekannten *cauliflower*-Strukturen auf allen Untersuchten Netzen nachgewiesen werden. Signifikante Unterschiede zwischen den verschiedenen Legierungen und Netztypen konnten nach 5 h Reaktionszeit nicht festgestellt werden. Die Ausprägung der Oberflächenrestrukturierung nahm vom Ersten über das Vierte zum Achten Netz hin ab, wobei das Letzte keinerlei offensichtliche Veränderungen bei allen drei Netzen zeigte. Somit konnte zum einen gezeigt werden, dass die Restrukturierung der ersten Netze bereits nach 5 h deutlich ausgeprägt ist und zum anderen, dass die Versuchsanlage nahe genug an industriellen Bedingungen ist, um diese Vorgänge abbilden zu können.

Nachteil dieser Ausbaustufe ist die nicht vorhandene Möglichkeit N_2 zu detektieren, das ein weiteres Nebenprodukt der Reaktion sein kann. In dieser (wie auch in der ersten) Ausbaustufe erfolgte die Berechnung des entstandenen Stickstoffs aus Bilanzierung. In keinem der Versuche konnte Stickstoff aus der Reaktion rechnerisch erhalten werden. Dieser Nachteil sollte in der folgenden Ausbaustufe durch einen Wechsel der Analytikmethode auf QMS optimiert werden.

Ausbaustufe 3:

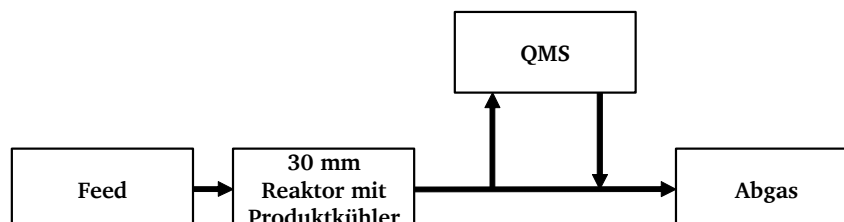


Abbildung 7.3: Schema der Anlagenkonfiguration in Ausbaustufe 3.

In dieser Ausbaustufe wurde erstmals die QMS-Analytik angewendet und eine eigens entwickelte Auswerteroutine implementiert. Somit wurde die online Bestimmung von Stickstoff und Sauerstoff möglich.

Versuche in dieser Ausbaustufe dienten dazu die Reproduzierbarkeit der Auswerteroutine zu belegen. Hierbei wurden Indizien für einen Einfluss der Katalysatorhistorie auf die Selektivitäten gefunden, da wiederverwendete Katalysatorpakete eine zunehmende Lachgasselektivität aufwiesen. Dieser Befund wurde von Schöpp [Sch2017] bereits beschrieben. Die Verwendung von neuen Netzpaketen hingegen führte zu reproduzierbaren Ergebnissen. Dieser Sachverhalt wurde in Ausbaustufe 4 weitergehend untersucht.

Darüber hinaus konnte ein Langzeitversuch über 15 h durchgeführt werden, der zeigte, dass eine verlängerte Versuchszeit in diesem Rahmen keinen weitergehenden Einfluss auf die Reaktion hat. Daneben konnte die Versuchsanlage dadurch ihre Fähigkeit zur Durchführung von Langzeitversuchen belegen. Dies stellte eine besondere Anforderung an die Anlage und die damit verbundene Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik dar.

Nach dieser Ausbaustufe war es möglich, alle auftretenden Komponenten des Prozesses unter industriellen Bedingungen reproduzierbar und online analysieren zu können. Um mögliche Sekundärreaktion von der eigentlichen katalytischen Reaktion an den Netzen getrennt betrachten zu können, wurde eine optimierte Probennahme eingeführt. Diese besteht aus einer Quarzglaskapillare und entnimmt die Probe 2 cm hinter dem Katalysator direkt im Reaktor (s. [Sch2017]). Dadurch können sowohl Gasphasenreaktionen als auch mögliche katalytische Reaktionen mit dem Reaktorstahl oder abgeschiedenem Platin hinter den Katalysatornetzen die Ergebnisse nicht mehr beeinflussen. Die detektierten Werte stammen somit ausschließlich von Reaktionen am Katalysatornetz.

Ausbaustufe 4:

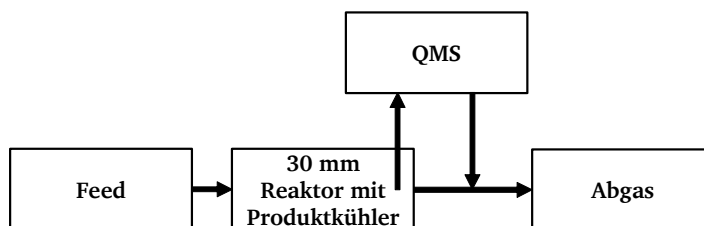


Abbildung 7.4: Schema der Anlagenkonfiguration in Ausbaustufe 4.

Durch den Einsatz der Quarzglas Kapillare, wie von Schöpp beschrieben und mittels CFD-Simulation untersucht [Sch2017], wurde die Möglichkeit zur weitestgehend unbeeinflussten Probennahme und somit zur reinen Bestimmung der Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche geschaffen. Die Kombination aus dieser Probennahme zusammen mit dem 30 mm Reaktor und der QMS-Analytikmethode konnte schließlich alle Anforderungen zur Untersuchung des Systems erfüllen. Verschiedenste Einflussparameter (sowohl Betriebsbedingungen als auch Katalysatoreigenschaften) wurden in der Folge untersucht.

Die Variation des Verfahrensdrucks zeigte, wie aus industriellen Anlagen bekannt, eine Zunahme der N_2O -Selektivität mit steigendem Druck. Industriell wird dieser durch den gesteigerten Durchsatz kompensiert. Kein signifikanter Einfluss auf Umsatz und Selektivitäten konnte bei der Variation der Strömungsgeschwindigkeit im Bereich von $0,30$ bis $0,69 \text{ ms}^{-1}$ festgestellt werden. Einen ebenfalls gering bewerteten Einfluss hat der Ammoniakvolumenanteil φ_{NH_3} im betrachteten Bereich von $8,5$ bis $10,5 \%$ (L L^{-1}). Leicht höhere Umsätze bei höheren Volumenanteilen werden der Annäherung an die ideale Stöchiometrie der Reaktion zugeschrieben.

Wie bereits im 10mm Reaktor in Ausbaustufe 1 wurden auch in dieser Ausbaustufe der Einfluss der Manteltemperatur und der Feedgastemperatur untersucht. Ziel war es auch hier, zu bewerten inwiefern die Reaktionsführung adiabatisch ist und Wärmeverluste über die Reaktorwandungen zu minimieren. Auch hier konnte die berechnete adiabatische Temperatur nicht erreicht werden. Jedoch ist der Abstand zwischen realen Werten und berechneten deutlich geringer im Vergleich zum 10 mm Reaktor. Wie erwartet zeigte die Feedgastemperatur einen linearen Einfluss auf die NO -Selektivität, die mit steigender T_{Feed} zunimmt. Der Einfluss der Manteltemperatur im 30 mm Reaktor ist geringer als im 10 mm Reaktor, was auf eine reduzierte Wärmeabfuhr und homogenere Netztemperatur im 30 mm Reaktor zurückgeführt wird.

Eine weitergehende Untersuchung des Einflusses der Katalysatornetz historie aus Ausbaustufe 3 auf die Reaktion zeigte, dass die dort erhaltenen Ergebnisse wahrscheinlich auf Sekundärreaktionen zurückgeführt werden können, die durch die dort verwendete *End of pipe*-Analytik nicht von den Vorgängen am Netz getrennt werden konnten. Eine Variation des Anfahrmediums (Luft bzw. reiner Stickstoff) zeigte keinerlei Einfluss auf den Katalysator.

Als Katalysatorparameter wurden die Netzanzahl und die Drahtdicke variiert. Bei der Verwendung von nur einem Katalysatornetz konnte gezeigt werden, dass dieses für die Selektivität und den Umsatz der Reaktion entscheidend ist. Bereits über 87% des Ammoniaks sind nach diesem umgesetzt. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die N_2O -Selektivität bei der Verwendung von nur einem Netz deutlich höher ist. Daraus wird auf Readsorptionsvorgänge an den folgenden Netzen geschlossen, die zur Zersetzung von N_2O führen. Dieser Reaktionspfad wird z. T. in gängigen mechanistischen Modellen

nicht berücksichtigt. Die Variation des Drahtdurchmessers im Bereich von 60 bis 85 μm zeigte keinen signifikanten Einfluss auf den Reaktionsverlauf.

Netzmodelle in der CFD-Simulation:

Basierend auf den Arbeiten von Wisser und Klingenberger [Wis2018, Kli2017] wurden CFD-Modelle von Netzekatalysatoren in Reaktormodellen betrachtet. Die Modelle beinhalteten die zeitgleiche Lösung der Oberflächenkinetik und der Fluidodynamik. Es wurden sowohl Einzelnetzmodelle als auch Modelle von Netzpaketen (acht Webnetze in unterschiedlicher Ausrichtung zueinander) im 10 und im 30 mm Reaktormodell betrachtet.

Insbesondere die Modelle mit acht Netzen zeigten, dass hier die Grenzen der heutigen Computertechnik erreicht sind, trotz Nutzung von HLR-Ressourcen. Deshalb wurden für die Variation verschiedener Parameter (Manteltemperatur, Feedgastemperatur und Strömungsgeschwindigkeit) die Einzelnetzmodelle verwendet. Dabei wurden vergleichbare Trends wie in den experimentellen Untersuchungen erhalten. Darüber hinaus konnte das radiale Temperaturprofil des Netzes als Haupteinflussfaktor für die Selektivitäten ausgemacht werden. Die Kontrolle dieses Profils ermöglicht das Arbeiten unter industriellen Bedingungen und erklärt die besseren Ergebnisse des größeren Reaktordurchmessers in der Versuchsanlage.

Bei der Betrachtung verschiedener Netzpakete zeigte sich, dass der Einfluss der Netzausrichtungen zueinander mit zunehmendem Reaktordurchmesser vernachlässigbar wird.

Der Vergleich zwischen Ergebnissen der CFD-Simulation von Netzpaketen mit den experimentellen Ergebnissen lieferte für den 10 mm Reaktor deutliche Abweichungen, wohingegen die Ergebnisse des 30 mm Reaktors gut übereinstimmen. Als mögliche Gründe können Sekundärreaktionen, aber auch die möglichen Grenzen des verwendeten kinetischen Modells von Krähnert angeführt werden. Dies und die ressourcenintensive Berechnung der Modelle stehen dem endgültigen Brückenschlag zwischen Experiment und Simulation heute noch entgegen.

Modellkatalysatoren in der CFD-Simulation und im Experiment:

Die experimentellen Ergebnisse haben gezeigt, dass die Ausbaustufe 4 prinzipiell geeignet ist, um Modellkatalysatoren zu untersuchen, da sie Sekundärreaktionen durch Teilumsatz in der Analytik nicht berücksichtigt. Allerdings konnten die experimentellen Ergebnisse nicht mit den Ergebnissen der CFD-Simulation in Einklang gebracht werden. Verschiedene Gründe hierfür und Optimierungsansätze wurden diskutiert. Insbesondere die Wahl eines Standard-Turbulenzmodells (k - ϵ -Modell) für die CFD-Simulation muss kritisch hinterfragt werden. Prinzipiell bieten solche Modellkatalysatoren mit einfachen Geometrien jedoch die Möglichkeit, die Kinetik losgelöst von komplexen Strömungszuständen zu untersuchen ohne den massentransportlimitierten Bereich und damit die industriell relevanten Bedingungen verlassen zu müssen.

Bildung von Stickstoff:

Ein Ergebnis, das durchweg bei allen experimentellen Versuchen in dieser Arbeit erhalten wurde, ist, dass kein Stickstoff durch Reaktion an den Netzen entstanden ist. Dies deckt sich nicht mit industriellen Ergebnissen, da dort Stickstoff das zweite große Nebenprodukt neben N_2O darstellt.

Mögliche Gründe sind in der industriellen Analytik zu suchen. Dort werden *End of pipe*-Methoden eingesetzt, die auch Sekundärreaktionen *downstream* des Reaktors detektieren. Außerdem wird Stickstoff häufig nur aus der Bilanzierung von nasschemischen Bestimmungen rückgefolgt und dient somit zum Schließen der Massenbilanz (s. z. B. Methode nach Gaillard aus 1919 [Gai1919]). Allerdings besteht auch in der Versuchsanordnung die Schwierigkeit die geringe Menge an gebildetem Stickstoff gegenüber der großen Menge an N_2 aus der Luft zu detektieren. Diese Fragestellung muss in weiteren Untersuchungen betrachtet werden. Ein Tausch des Reaktionsmediums Luft gegen eine Gasmischung aus einem Edelgas und Sauerstoff kann hierfür eine mögliche Methode darstellen (s. auch Ausblick).

Neben dieser experimentellen Beobachtung, zeigte auch der, in der CFD-Simulation verwendete, Mechanismus nach Krähnert in allen Modellen keine N_2 -Bildung, obwohl diese im Modell enthalten ist.

8. Ausblick

Die hier vorgestellte Laboranlage mit Prozess-Analytik erlaubt die Durchführung der Ammoniakoxidation an Netzkatalysatoren im Labormaßstab unter weitestgehend industriellen Bedingungen. Zusammen mit der CFD-Simulation mit implementierter Oberflächenkinetik ergibt sich eine Plattform für weitere Arbeiten. Viele Ansatzpunkte konnten bereits durch die Ergebnisse dieser Arbeit gezeigt werden:

- Wird unter industriellen Bedingungen Stickstoff gebildet und, wenn ja, wo (homogen o. heterogen)? Wie kommen die industriell gemessenen N_2 -Selektivitäten zu Stande?
- Gibt es Gasphasenreaktionen und können diese beeinflusst werden?
- Rationales Verständnis des Einflusses von Netzgeometrie (Web- und Stricknetze) und der Katalysatorlegierung?
- Entwicklung und/oder Optimierung eines kinetischen Modells anhand von Versuchen unter industriellen Bedingungen und CFD-Simulation

Jeder dieser Punkte bedarf eigener apparativer Voraussetzungen, die jedoch zum größten Teil durch die hier vorgestellte Plattform bereits gegeben sind.

Der Frage nach der Stickstoffbildung kann durch das Ersetzen von Stickstoff im Feed durch ein anderes Inertgas nachgegangen werden. Außerdem ist für diese Fragestellung zu beachten, dass Stickstoff auch aus der Zersetzung von Ammoniak vor dem Katalysator stammen kann. Hierfür müssen entsprechende Maßnahmen getroffen werden, wie z. B. Mischung beider Medien möglichst unmittelbar vor dem Katalysator. Durch die Nutzung von einem alternativen Inerten kann auch eine geringe Menge an Stickstoff sicher mittels QMS bestimmt werden. Nachteil ist die Entfernung von industriellen Bedingungen, die z. B. durch eine andere Wärmekapazität des Inertgases zu Stande kommt. Zur Lokalisation der Quelle, sofern Stickstoff ein primäres Produkt unter diesen Bedingungen ist, ist eine ortsaufgelöste Probennahme z. B. mittels der hier vorgestellten Kapillare notwendig.

Die Untersuchung von möglichen Gasphasenreaktionen stellt die experimentell herausforderndste Aufgabe dar. Hierfür müssen von außen Versuchsbedingungen, und hier im Speziellen die Temperatur von ca. 1000 °C, in das System eingebracht werden, ohne dass eine katalytische Verbrennung von Ammoniak stattfindet. Denkbar ist hierfür die Anwendung eines Mehrzonenrohröfens. Eine entsprechend sensitive Analytik ist durch die hier entwickelte QMS-Methode bereits gegeben. Im Vorfeld von solchen Untersuchungen ist jedoch die Temperaturverteilung auf und in den Katalysatornetzen zu bestimmen, damit ein realistisches Temperaturprofil erzeugt werden kann. Die ortsaufgelöste Temperaturbestimmung im Katalysatornetzpaket wäre somit ein weiteres Ziel für folgende Arbeiten. Ebenfalls um möglichst vergleichbare thermodynamische Bedingungen zu schaffen, ist die Kontrolle der Temperatur nach dem Katalysatorpaket eine mögliche Regelgröße. Diese hängt direkt von der Netztemperatur ab und sollte somit für bestimmte Variationen konstant gehalten werden. Die Ergebnisse zum Einfluss der Feedgastemperatur in dieser Arbeit haben gezeigt, dass diese eine gute Stellgröße zum Variieren der Temperatur nach dem Katalysatorpaket darstellt.

Das rationale Verständnis wie die Katalysatorgeometrie den Reaktionsverlauf beeinflusst, hängt direkt mit einem, unter industriellen Bedingungen validem, kinetischen Modell der Reaktion zusammen. Durch die Kombination von CFD-Simulation mit der laborskaligen Versuchsanlage kann ein Beitrag dazu geleistet werden. Durch die Verwendung von einfachen Modellkatalysatoren, deren Fluidodynamik mit geringem Aufwand und sicher in der CFD-Simulation beschreibbar sind, kann eine Trennung der Einflüsse von Kinetik und Fluidodynamik erreicht werden. Dadurch ist es möglich ein

komplett neues kinetisches Modell zu implementieren, das die Reaktionen an diesen Modellkatalysatoren unter industriellen Bedingungen beschreibt. Ein Beispiel für solche Modellkatalysatoren ist bereits in dieser Arbeit gezeigt. Grundvoraussetzung ist die sichere Handhabung von Teilumsatzbedingungen. Diese sind auf Grund von Folgereaktionen sowohl sicherheitstechnisch als auch analytisch herausfordernd. Eine dem Katalysatorpaket möglichst nahe Probennahme und die Vermeidung von Folgereaktionen in der Probennahmeeinrichtung selbst sind notwendig. Beide Voraussetzungen konnten durch die Nutzung der Quarzglaskapillare erreicht werden. Anschließende stufenweise Steigerung der Modellkomplexität über z. B. die ebenfalls bereits vorgestellten, einfachen CFD-Modelle für Webnetze bis hin zu industriellen, dreidimensionalen Stricknetzen kann zu einem rationalen Verständnis führen. In diese Betrachtung kann auch der Einfluss der Legierung durch Sensitivitätsanalysen der einzelnen Reaktionspfade einbezogen werden.

Ein weiteres Werkzeug für folgende Arbeiten, das durch die Anlage in Kombination mit der schnellen QMS-Analytik ermöglicht wird, sind transiente Messungen. Diese können ebenfalls einen Beitrag zur Entwicklung eines kinetischen Modells durch Störung des stationären Zustands mittels z. B. Konzentrationsvariation leisten.

Zusammenfassend gibt es auch nach über einhundert Jahren Ostwald-Prozess noch viele nicht verstandene Sachverhalte, die den Prozess signifikant beeinflussen können. Diese Arbeit hat einige Anstöße für weitere Untersuchungen gegeben und eine Plattform vorgestellt, die diese vorantreiben kann.

9. Anhang

Verwendete Massendurchflussregler (MFC)

Tabelle 9.1: Daten der verwendeten Massendurchflussregler (MFC) in der ersten Ausbaustufe.

Medium (Zweck/Anm.)	Typ	Vordruck / bar	Nachdruck / bar	Kalibrierbereich / L h ⁻¹ (20 °C, 1 atm)	Dichtungs- material	Anschluss
NH ₃ (Oxidation)	F-201AV-70K-TAD-22-E	6,0 – 18,0	4,0 – 15,0	(0,00) – 72,00 – 3600,00	EPDM	1/4"
NH ₃ (Absorption)	F-201AV-50K-TAD-22-E	4,0	Atmosphäre	(0,00) – 72,00 – 3600,00	EPDM	1/4"
Druckluft	F-203AV-M50-TAD-55-V	6,0 – 18,0	4,0 – 15,0	(0,00) – 612,00 – 30600,00	FKM (Viton)	1/2"
N ₂	F-203AV-M50-TAD-55-V	6,0 – 18,0	4,0 – 15,0	(0,00) – 612,00 – 30600,00	FKM (Viton)	1/2"
NO	F-201CV-20K-TAD-22-K	6,0	4,0	(0,00) – 19,20 – 960,00	FFKM (Kalrez)	1/4"
Kalibriergase (Luft kalibriert)	F-201CV-10K-TAD-22-K	6,0	4,0	(0,00) – 2,83 – 141,60	FFKM (Kalrez)	1/4"
N ₂ O	F-201CV-20K-TAD-22-V	6,0	4,0	(0,00) – 19,20 – 960,00	FKM (Viton)	1/4"
H ₂ (Wassererzeuger)	F-201CV-20K-TAD-22-V	6,0	4,0	(0,00) – 21,60 – 1080,00	FKM (Viton)	1/4"
O ₂ (Wassererzeuger)	F-201CV-10K-TAD-22-V	6,0	4,0	(0,00) – 10,80 – 540,00	FKM (Viton)	1/4"

Tabelle 9.2: Daten der verwendeten Massendurchflussregler (MFC) in der letzten Ausbaustufe.

Medium (Zweck/Anm.)	Typ	Vordruck / bar	Nachdruck / bar	Kalibrierbereich / L h ⁻¹ (20 °C, 1 atm)	Dichtungs- material	Anschluss
NH ₃ (Oxidation)	F-201AV-50K-TAD-22-E	6,0	1,0 – 5,0	(0,00) – 17 – 850,00	EPDM	1/4"
NH ₃ (Kalibrierung)	F-201CV-1K0-TAD-22-E	6,0	1,5	(0,00) – 1,00 – 50,00	EPDM	1/4"
NH ₃ (Absorption)	F-201AV-50K-TAD-22-E	4,0	Atmosphäre	(0,00) – 1,20 – 60,00	EPDM	1/4"
Druckluft	F-202AV-M10-TAD-22-V	7,5	1,0 – 5,0	(0,00) – 102,00 – 5100,00	FKM (Viton)	1/4"
N ₂	F-203AV-M50-TAD-55-V	6,0 – 18,0	4,0 – 15,0	(0,00) – 612,00 – 30600,00	FKM (Viton)	1/2"
N ₂ (Kalibrierung)	F-201CV-10K-TAD-22-V	6,0	1,0 – 5,0	(0,00) – 18,00 – 900,00	FKM (Viton)	1/4"
NO	F-201CV-2K0-TAD-22-K	6,0	4,0	(0,00) – 2,04 – 102,00	FFKM (Kalrez)	1/4"
Kalibrier gases in Ar (Kalibriert auf Ar)	F-201CV-10K-TAD-11-K	6,0	1,5	(0,00) – 12,00 – 600,00	FFKM (Kalrez)	1/4"
N ₂ O	F-201CV-050-TAD-22-K	6,0	4,0	(0,00) – 0,04 – 1,80	FFKM (Kalrez)	1/4"
H ₂ (Wassererzeuger)	F-201CV-5K0-TAD-22-V	6,0	4,0	(0,00) – 4,20 – 210,00	FKM (Viton)	1/4"
O ₂ (Wassererzeuger)	F-201CV-2K0-TAD-22-V	6,0	4,0	(0,00) – 2,10 – 105,00	FKM (Viton)	1/4"

Übersicht über alle Versuche in dieser Arbeit

Tabelle 9.3: Übersicht aller Versuche in dieser Arbeit mit ihren Parametern.

Versuch	Katalysator (Zustand)	Netzlagen	$\phi_{\text{ein}, \text{NH}_3}$ / % (L L ⁻¹)	T_{Feed} / °C	T_{Mantel} / °C	p / atm	$\dot{V}_{\text{ein,gesamt}}$ / L h ⁻¹ (20 °C, 1 atm)	t_{Reaktion} / min	Gas bei An- u. Abfahren
A1-1	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	250	400	4	4545	300	Luft
A1-2	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	250	500	4	4545	300	Luft
A1-3	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	250	600	4	4545	300	Luft
A1-4	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	250	700	4	4545	300	Luft
A1-5	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	150	700	4	4545	300	Luft
A1-6	Web-90/10-76 (aus A1-5)	8	10,53	200	700	4	4545	300	Luft
A1-7	Web-90/10-76 (aus A1-6)	8	10,53	300	700	4	4545	300	Luft
A1-8	Web-90/10-76 (aus A1-7)	8	10,53	350	700	4	4545	300	Luft
A2-1	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	700	4	4545	300	Luft
A2-2	TypA-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	700	4	4545	300	Luft
A2-3	TypA-95/5-76 (neu)	8	10,53	180	700	4	4545	300	Luft
A3-1	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	600	4	4545	300	Luft
A3-2	Web-90/10-76 (aus A3-1)	8	10,53	180	600	4	4545	300	Luft
A3-3	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	600	4	4545	300	Luft
A3-4	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	600	4	4545	900	Luft

Versuch	Katalysator (Zustand)	Netzlagen	$\phi_{\text{ein,NH}_3}$ / % (LL ⁻¹)	T_{Feed} / °C	T_{Mantel} / °C	p / atm	$\dot{V}_{\text{ein,gesamt}}$ / L h ⁻¹ (20 °C, 1 atm)	t_{Reaktion} / min	Gas bei An- u. Abfahren
A3-5	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	600	4	4545	300	Luft
A4-1	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	600	4	4545	300	Luft
A4-2	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	600	2	4545	300	Luft
A4-3	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	600	3	4545	300	Luft
A4-4	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	600	4	3294	300	Luft
A4-5	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	600	4	1976	300	Luft
A4-6	Web-90/10-76 (neu)	8	8,50	180	600	4	4545	300	Luft
A4-7	Web-90/10-76 (neu)	8	9,50	180	600	4	4545	300	Luft
A4-8	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	100	600	4	4545	300	Luft
A4-9	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	260	600	4	4545	300	Luft
A4-10	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	500	4	4545	300	Luft
A4-11	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	700	4	4545	300	Luft
A4-12	Web-90/10-76 (neu)	1	10,53	180	600	4	4545	300	Luft
A4-13	Web-90/10-76 (neu)	4	10,53	180	600	4	4545	300	Luft

Versuch	Katalysator (Zustand)	Netzlagen	φ_{ein,NH_3} / % (L L ⁻¹)	T_{Feed} / °C	T_{Mantel} / °C	p / atm	$\dot{V}_{ein,gesamt}$ / L h ⁻¹ (20 °C, 1 atm)	$t_{Reaktion}$ / min	Gas bei An- u. Abfahren
A4-14	Web-90/10-60 (neu)	8	10,53	180	600	4	4545	300	Luft
A4-15	Web-90/10-85 (neu)	8	10,53	180	600	4	4545	300	Luft
A4-16	Web-90/10-76 (aus A4-1)	8	10,53	180	600	4	4545	300	Luft
A4-17	Web-90/10-76 (neu)	8	10,53	180	600	4	4545	300	N ₂
A4-18	Web-90/10-76 (aus A4-17)	8	10,53	180	600	4	4545	300	N ₂
A4-19	7 x 8 mm	-	10,53	180	600	4	4545	300	Luft
A4-20	9 x 6 mm	-	10,53	180	600	4	4545	300	Luft
A4-21	25 x 2 mm	-	10,53	180	600	4	4545	300	Luft

Fließbilder der Ausbaustufen 1 bis 4

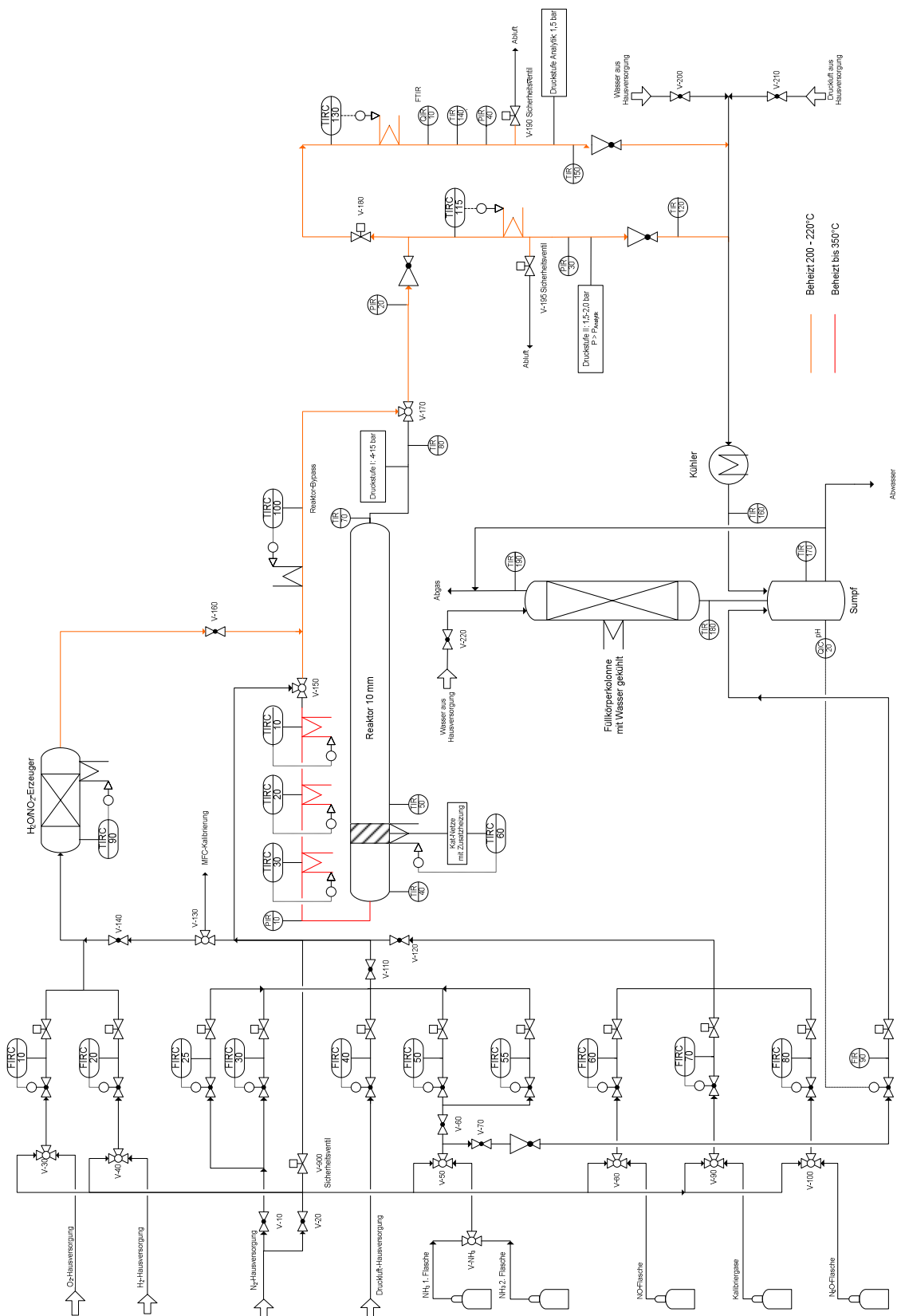


Abbildung 9.1: Fließbild der Ausbaustufe 1 der Versuchsanlage zur Ammoniakoxidation modifiziert nach [Hey2013].

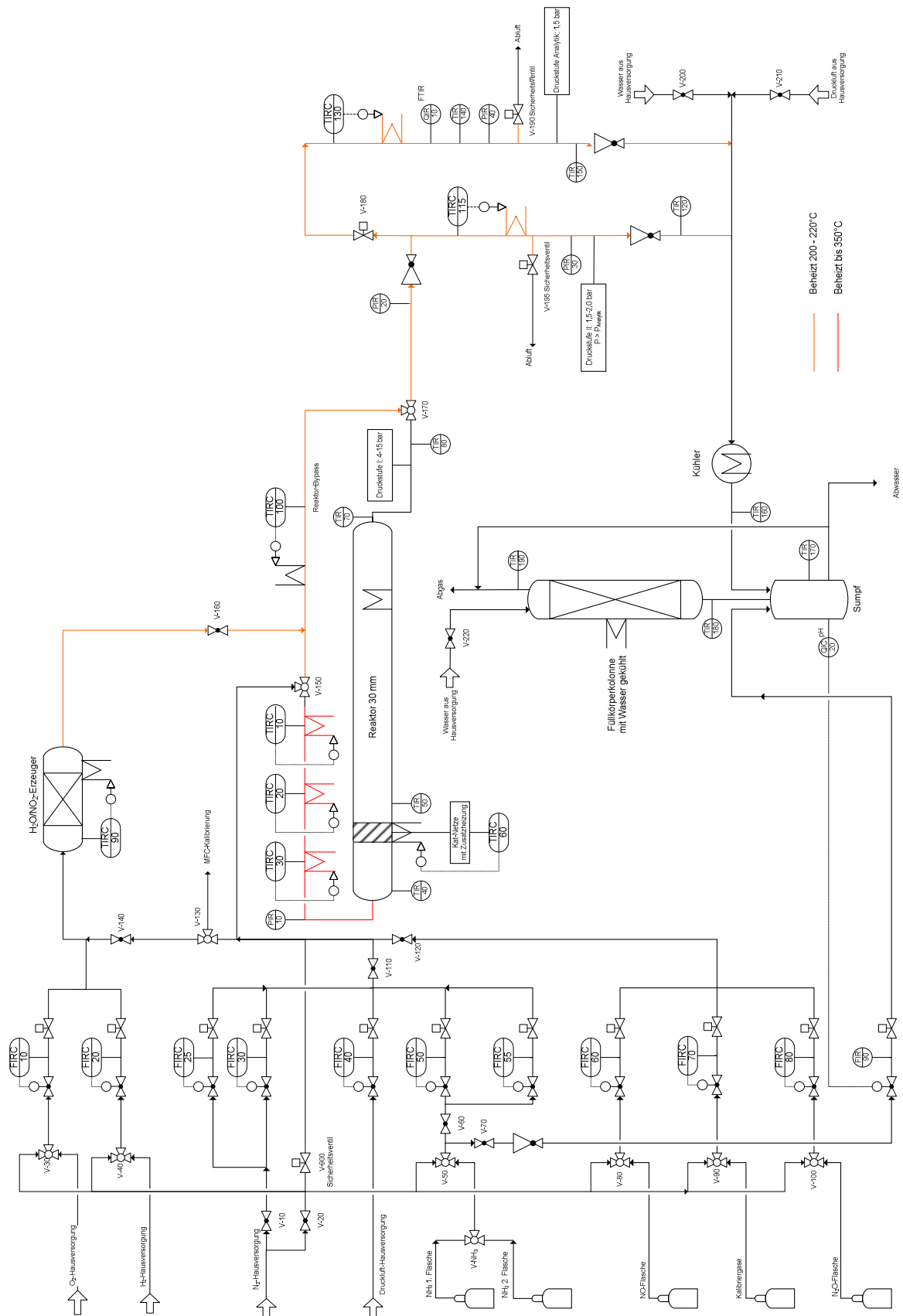


Abbildung 9.2: Fließbild der Ausbaustufe 2 der Versuchsanlage zur Ammoniakoxidation.

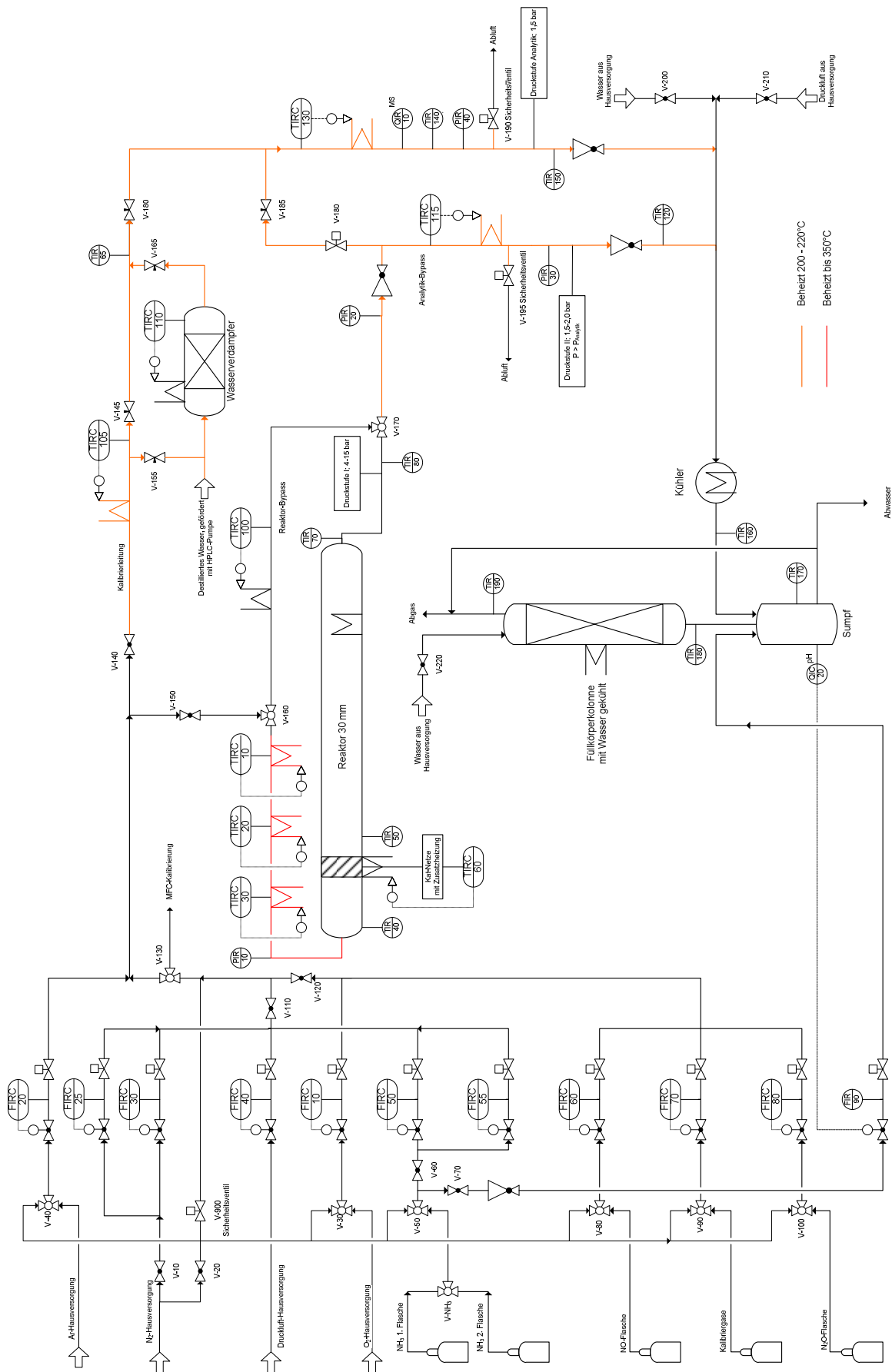


Abbildung 9.3: Fließbild der Ausbaustufe 3 der Versuchsanlage zur Ammoniakoxidation.

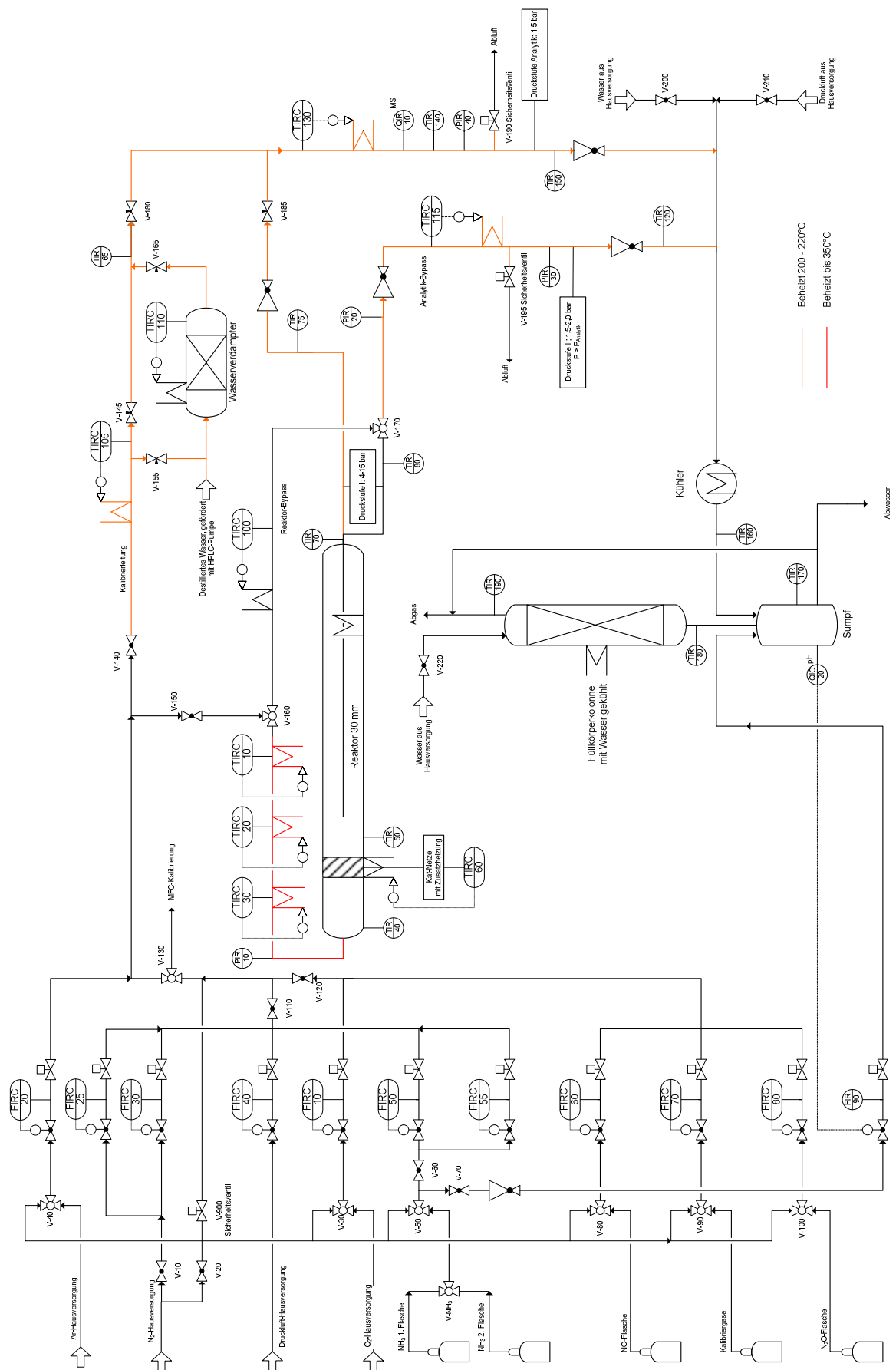


Abbildung 9.4: Fließbild der Ausbaustufe 4 der Versuchsanlage zur Ammoniakoxidation in Anlehnung an [Sch2017].

Berechnung der Flächengewichte, Katalysatoroberflächen und Legierungsdichten der Netzkatalysatoren

Folgende Dichten sind für Pt und Rh bekannt:

$$\rho_{Pt} = 21450 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad (\text{Gl. 9.01})$$

$$\rho_{Rh} = 12380 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad (\text{Gl. 9.02})$$

Über die Massenanteile w_i lässt sich die Dichte der Legierung nach Gleichung 9.03 berechnen:

$$\rho_{PtRhY} = w_{Pt} \cdot \rho_{Pt} + w_{Rh} \cdot \rho_{Rh} \quad (\text{Gl. 9.03})$$

Die Legierung mit 90 % Pt und 10 % Rh (g g^{-1}) hat demnach eine Dichte von:

$$\rho_{Pt90Rh10} = 20543 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad (\text{Gl. 9.04})$$

Das Flächengewicht β des Katalysatornetzes ist nach Gleichung 9.05 durch das Gewicht des Katalysators m_{Kat} und die Fläche des Paketes A_{Paket} definiert:

$$\beta = \frac{m_{Kat}}{A_{Paket}} \quad (\text{Gl. 9.05})$$

m_{Kat} kann auch die Dichte $\rho_{Pt90Rh10}$ und das Volumen des Drahtes V_{Draht} ausgedrückt werden:

$$\beta = \frac{\rho_{Pt90Rh10} \cdot V_{Draht}}{A_{Paket}} \quad (\text{Gl. 9.06})$$

V_{Draht} ist als Volumen des Drahtzylinders multipliziert mit der Anzahl der Drähte in der betrachteten Fläche N nach Gleichung 9.07 definiert. Damit folgt für das Flächengewicht β Gleichung 9.08:

$$V_{Draht} = N \cdot \pi \cdot \left(\frac{d_{Draht}}{2} \right)^2 \cdot l_{Draht} \quad (\text{Gl. 9.07})$$

$$\beta = \frac{\rho_{Pt90Rh10} \cdot N \cdot \pi \cdot \left(\frac{d_{Draht}}{2} \right)^2 \cdot l_{Draht}}{A_{Paket}} \quad (\text{Gl. 9.08})$$

Wobei d_{Draht} der Drahtdurchmesser und l_{Draht} der Länge eines Drahtes in der betrachteten Fläche darstellen. l_{Draht} entspricht für quadratische Netzausschnitte $\sqrt{A_{Paket}} \cdot N$ folgt aus der Maschenzahl, die mit 1024 cm^{-2} für die genutzten Webnetze angegeben ist. Die Quadratwurzel aus der Maschenzahl ergibt die Anzahl von Maschen in horizontaler und vertikaler Richtung für einen quadratischen Netzausschnitt von 1 cm^{-2} . Aus der Geometrie (s. Abbildung 5.2 in Kapitel 5.4.1.) folgt, dass pro Masche zwei Drähte benötigt werden. Für einen Netzausschnitt von $A_{Paket} = 1 \text{ m}^2$ folgt somit:

$$N = 2 \cdot \sqrt{1024 \text{ cm}^2} \cdot \frac{100}{1} \cdot \frac{\text{m}}{\text{cm}} = 6400 \quad (\text{Gl. 9.09})$$

Damit folgt für β :

$$\beta = \frac{20543 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 6400 \cdot \pi \cdot \left(\frac{76 \mu\text{m}}{2} \right)^2 \cdot 1 \text{ m}}{1 \text{ m}^2} = 596,4 \frac{\text{g}}{\text{m}^2} \approx 600 \frac{\text{g}}{\text{m}^2} \quad (\text{Gl. 9.10})$$

Das Flächengewicht des hier verwendeten Webnetzes mit $76 \mu\text{m}$ Drahtdurchmesser entspricht in etwa dem Flächengewicht der verwendeten Stricknetze vom Typ A.

Die Katalysatoroberfläche A_{Kat} kann ähnlich aus dem Flächengewicht β berechnet werden. A_{Kat} wird dabei als Katalysatoroberfläche im betrachteten Paketausschnitt mit der Fläche A_{Paket} (in cm^2) angegeben. A_{Kat} kann näherungsweise, unter Vernachlässigung von verdeckten Oberflächen durch Drahtkreuzungen etc., mit Hilfe der Formel für die Mantelfläche eines Zylinders, in diesem Fall der Draht, nach Gleichung 9.11 berechnet werden:

$$\frac{A_{Kat}}{A_{Paket}} = \frac{\pi \cdot d_{Draht} \cdot l_{Draht}}{A_{Paket}} \quad (\text{Gl. 9.11})$$

l_{Draht} entspricht der Gesamtlänge eines fiktiven Drahtes, dessen Volumen nach Gl. 9.06 aus β , $\rho_{Pt90Rh10}$ und A_{Paket} bestimmt werden kann. Durch Einsetzen von Gl. 9.07, wobei N für den fiktiven Draht gleich Eins ist, und auflösen nach l_{Draht} ergibt sich:

$$l_{Draht} = \frac{A_{Paket} \cdot \beta}{\rho_{Pt90Rh10} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d_{Draht}}{2}\right)^2} \quad (\text{Gl. 9.12})$$

Es folgt:

$$\frac{A_{Kat}}{A_{Paket}} = \frac{\pi \cdot d_{Draht}}{A_{Paket}} \cdot \frac{A_{Paket} \cdot \beta}{\rho_{Pt90Rh10} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d_{Draht}}{2}\right)^2} = \frac{4 \cdot \beta}{\rho_{Pt90Rh10} \cdot d_{Draht}} \quad (\text{Gl. 9.13})$$

Für die Web- und Stricknetze mit einer Legierung aus 90 % Pt und 10 % Rh (g g^{-1}), einem Flächengewicht von 600 g m^{-2} und einem Drahtdurchmesser von $76 \mu\text{m}$ folgt somit:

$$\frac{A_{Kat}}{A_{Paket}} = \frac{4 \cdot 600 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}}{20543 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 76 \mu\text{m}} = 1,54 \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^2} \quad (\text{Gl. 9.14})$$

Die Netze haben eine Katalysatoroberfläche von $1,54 \text{ cm}^2$ pro Quadratzentimeter Katalysatornetz.

Stoffdaten der CFD-Simulationen

Tabelle 9.4: Verwendete Stoffdaten in der CFD-Simulation: M , $\Delta_f H^{298,15\text{ K}}$ und $\Delta_f S^{298,15\text{ K}}$.

Stoff	M / g mol ⁻¹	$\Delta_f H^{298,15\text{ K}}$ / kJ mol ⁻¹	$\Delta_f S^{298,15\text{ K}}$ / J mol ⁻¹ K ⁻¹
N ₂	28,01340	0,00000	191,5094
O ₂	31,99880	0,00000	205,0416
NH ₃	17,03052	-45,91230	192,6302
NO	30,00610	90,29663	210,6507
N ₂ O	44,01280	82,06397	219,8890
H ₂ O	18,01528	-241,84280	188,7133

Tabelle 9.5: Verwendete Stoffdaten in der CFD-Simulation: Feststoffe.

Stoff	ρ / kg m ⁻³	C_p / J kg ⁻¹ K ⁻¹	λ / W m ⁻¹ K ⁻¹
Platin	21450	130,00	72,00
Stahl	8030	502,48	16,27

Die spezifische Wärmekapazität c_p berechnet sich in Abhängigkeit von der Temperatur T nach dem Polynom in Gleichung 9.15:

$$c_p = A_0 + A_1 \cdot T + A_2 \cdot T^2 + A_3 \cdot T^3 + A_4 \cdot T^4 \quad (\text{Gl. 9.15})$$

Tabelle 9.6: Verwendete Stoffdaten in der CFD-Simulation: Polynomkoeffizienten für c_p .

Stoff	C_p / J kg ⁻¹ K ⁻¹				
	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4
N ₂	1047,9290	-1,264107 10 ⁻¹	3,598570 10 ⁻⁴	-1,53986 10 ⁻⁷	9,26250 10 ⁻¹²
O ₂	922,6875	-2,781219 10 ⁻¹	1,190094 10 ⁻³	-1,01956 10 ⁻⁶	2,76897 10 ⁻¹⁰
NH ₃	1974,8820	-7,400588 10 ⁻¹	5,229765 10 ⁻³	-4,22253 10 ⁻⁶	1,09229 10 ⁻⁹
NO	1107,5670	-7,875333 10 ⁻¹	1,771867 10 ⁻³	-1,26193 10 ⁻⁶	3,03990 10 ⁻¹⁰
N ₂ O	527,7045	1,408727	-8,633860 10 ⁻⁴	1,58343 10 ⁻⁷	1,85048 10 ⁻¹¹
H ₂ O	1885,1670	-4,677000 10 ⁻¹	1,661444 10 ⁻³	-9,90278 10 ⁻⁷	2,05189 10 ⁻¹⁰

Die dynamische Viskosität η berechnet sich in Abhängigkeit von der Temperatur T nach dem Polynom in Gleichung 9.16:

$$\eta = A_0 + A_1 \cdot T + A_2 \cdot T^2 + A_3 \cdot T^3 \quad (\text{Gl. 9.16})$$

Tabelle 9.7: Verwendete Stoffdaten in der CFD-Simulation: Polynomkoeffizienten für η .

Stoff	η / $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$			
	A_0	A_1	A_2	A_3
N₂	4,46556 10^{-7}	6,38138 10^{-8}	-2,65956 10^{-11}	5,41127 10^{-15}
O₂	-4,94329 10^{-7}	8,06733 10^{-8}	-4,04163 10^{-11}	1,01115 10^{-14}
NH₃	-7,68191 10^{-7}	3,66991 10^{-8}	-4,71324 10^{-13}	4,80100 10^{-17}
NO	-6,24266 10^{-8}	7,38434 10^{-8}	-3,76049 10^{-11}	9,26721 10^{-15}
N₂O	-1,52405 10^{-6}	6,12805 10^{-8}	-2,48739 10^{-11}	5,31597 10^{-15}
H₂O	2,28211 10^{-6}	1,73868 10^{-8}	3,24648 10^{-11}	-1,43337 10^{-14}

Die Wärmeleitfähigkeit λ berechnet sich in Abhängigkeit von der Temperatur T nach dem Polynom in Gleichung 9.17:

$$\lambda = A_0 + A_1 \cdot T + A_2 \cdot T^2 + A_3 \cdot T^3 + A_4 \cdot T^4 + A_5 \cdot T^5 \quad (\text{Gl. 9.17})$$

Tabelle 9.8: Verwendete Stoffdaten in der CFD-Simulation: Polynomkoeffizienten für λ .

Stoff	λ / $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$					
	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
N₂	-3,719925 10 ⁻³	1,444228 10 ⁻⁴	-2,218160 10 ⁻⁷	2,725395 10 ⁻¹⁰	-1,624059 10 ⁻¹³	3,67786 10 ⁻¹⁷
O₂	8,808998 10 ⁻³	5,262243 10 ⁻³	4,791546 10 ⁻⁸	-6,111499 10 ⁻¹¹	2,816264 10 ⁻¹⁴	-4,48520 10 ⁻¹⁸
NH₃	-2,110644 10 ⁻²	1,989819 10 ⁻⁴	-2,072845 10 ⁻⁷	3,387973 10 ⁻¹⁰	-2,226483 10 ⁻¹³	5,19290 10 ⁻¹⁷
NO	5,744821 10 ⁻³	8,091667 10 ⁻⁵	-3,630471 10 ⁻⁸	5,587676 10 ⁻¹¹	-4,470238 10 ⁻¹⁴	1,23386 10 ⁻¹⁷
N₂O	-5,653430 10 ⁻³	7,962781 10 ⁻⁵	7,097957 10 ⁻⁹	-9,010010 10 ⁻¹²	-5,507234 10 ⁻¹⁵	3,67550 10 ⁻¹⁸
H₂O	1,146750 10 ⁻²	-2,661657 10 ⁻⁵	2,071326 10 ⁻⁷	-1,401637 10 ⁻¹⁰	5,290368 10 ⁻¹⁴	-6,65020 10 ⁻¹⁸

Die binären Diffusionskoeffizienten $D_{i,j}$ berechnen sich in Abhängigkeit von der Temperatur T nach dem Polynom in Gleichung 9.18:

$$D_{i,j} = A_0 + A_1 \cdot T + A_2 \cdot T^2 + A_3 \cdot T^3 + A_4 \cdot T^4 + A_5 \cdot T^5 \quad (\text{Gl. 9.18})$$

Tabelle 9.9: Verwendete Stoffdaten in der CFD-Simulation: Polynomkoeffizienten für $D_{i,j}$.

Stoffe i, j	$D_{i,j}$ / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$					
	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
N ₂ , O ₂	-5,664620 10 ⁻⁷	6,186878 10 ⁻⁹	3,639719 10 ⁻¹¹	-1,353205 10 ⁻¹⁴	5,162264 10 ⁻¹⁸	-9,044900 10 ⁻²²
N ₂ , NH ₃	-6,647336 10 ⁻⁷	5,960731 10 ⁻⁹	4,545821 10 ⁻¹¹	-1,845477 10 ⁻¹⁴	7,305542 10 ⁻¹⁸	-1,305120 10 ⁻²¹
N ₂ , NO	-5,858139 10 ⁻⁷	5,635366 10 ⁻⁹	3,844106 10 ⁻¹¹	-1,511216 10 ⁻¹⁴	5,908251 10 ⁻¹⁸	-1,049030 10 ⁻²¹
N ₂ , N ₂ O	-4,023660 10 ⁻⁷	2,745272 10 ⁻⁹	3,707327 10 ⁻¹¹	-1,653713 10 ⁻¹⁴	6,733894 10 ⁻¹⁸	-1,216400 10 ⁻²¹
N ₂ , H ₂ O	4,789802 10 ⁻⁸	-2,690304 10 ⁻⁹	7,208239 10 ⁻¹¹	-3,424392 10 ⁻¹⁴	1,363913 10 ⁻¹⁷	-2,392960 10 ⁻²¹
O ₂ , NH ₃	-6,733189 10 ⁻⁷	6,759411 10 ⁻⁹	4,353771 10 ⁻¹¹	-1,678511 10 ⁻¹⁴	6,508976 10 ⁻¹⁸	-1,150780 10 ⁻²¹
O ₂ , NO	-5,716859 10 ⁻⁷	6,115301 10 ⁻⁹	3,669088 10 ⁻¹¹	-1,375846 10 ⁻¹⁴	5,269677 10 ⁻¹⁸	-9,254000 10 ⁻²²
O ₂ , N ₂ O	-4,632176 10 ⁻⁷	3,792459 10 ⁻⁹	3,436911 10 ⁻¹¹	-1,450013 10 ⁻¹⁴	5,816289 10 ⁻¹⁸	-1,045230 10 ⁻²¹
O ₂ , H ₂ O	-2,518342 10 ⁻⁷	-4,515544 10 ⁻¹¹	6,887435 10 ⁻¹¹	-3,282918 10 ⁻¹⁴	1,337239 10 ⁻¹⁷	-2,393660 10 ⁻²¹
NH ₃ , NO	-6,625794 10 ⁻⁷	5,783188 10 ⁻⁹	4,628122 10 ⁻¹¹	-1,901480 10 ⁻¹⁴	7,559729 10 ⁻¹⁸	-1,353250 10 ⁻²¹
NH ₃ , N ₂ O	-3,619380 10 ⁻⁷	1,836299 10 ⁻⁹	4,639876 10 ⁻¹¹	-2,153286 10 ⁻¹⁴	8,818235 10 ⁻¹⁸	-1,592000 10 ⁻²¹
NH ₃ , H ₂ O	4,630071 10 ⁻⁶	-3,993456 10 ⁻⁸	1,433338 10 ⁻¹⁰	-1,765678 10 ⁻¹³	1,306577 10 ⁻¹⁶	-3,547018 10 ⁻²⁰
NO, N ₂ O	-3,817961 10 ⁻⁷	2,470908 10 ⁻⁹	3,754792 10 ⁻¹¹	-1,692875 10 ⁻¹⁴	6,908016 10 ⁻¹⁸	-1,248290 10 ⁻²¹
NO, H ₂ O	1,199644 10 ⁻⁷	-3,298939 10 ⁻⁹	7,344023 10 ⁻¹¹	-3,468028 10 ⁻¹⁴	1,369991 10 ⁻¹⁷	-2,387360 10 ⁻²¹
N ₂ O, H ₂ O	6,448520 10 ⁻⁷	-6,158896 10 ⁻⁹	6,001135 10 ⁻¹¹	-2,103722 10 ⁻¹⁴	6,195776 10 ⁻¹⁸	-8,177800 10 ⁻²²

Berechnung der adiabatischen Temperatur

Die gemessenen Temperaturen hinter dem Katalysatorpaket werden mit den berechneten, adiabatischen Temperaturen verglichen. Dieser Vergleich ist ein Maß dafür, wie nahe die Laborreaktoren am ideal adiabatischen Zustand sind, der in industriellen Anlagen nahezu erreicht wird.

Für die Berechnung von $T_{\text{Adiabatisch, berechnet}}$ werden einige vereinfachende Annahmen getroffen:

- Es wird ideales Gasverhalten angenommen.
- Es wird nur die Reaktion zu NO betrachtet. Beiträge der Reaktionsenthalpien von Nebenreaktionen zu N_2O , N_2 und NO_2 werden vernachlässigt.
- Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität c_p wird nach dem Polynom in Gleichung 9.15 und mit den zugehörigen Werten für die einzelnen Komponenten in Tabelle 9.6 berechnet.
- Es wird eine gemittelte spezifische Wärmekapazität zwischen Feedgastemperatur T_{Feed} und erwarteter $T_{\text{Adiabatisch, berechnet}}$ von 900 °C berechnet und für die folgende Berechnung von $T_{\text{Adiabatisch, berechnet}}$ genutzt.
- Im betrachteten Druckbereich von 2 bis 4 atm wird c_p als konstant angenommen.
- Der Druck wird über den Reaktor als konstant angenommen. Druckverluste werden nicht berücksichtigt.

Im ersten Schritt wird die Zusammensetzung der Edukt- und der Produktstoffmengenströme bestimmt. Hierzu wird zunächst ein mit Hilfe des idealen Gasgesetzes der Feedgasvolumenstrom in einen Feedstoffmengenstrom nach Gleichung 9.19 umgerechnet.

$$\dot{n}_{\text{Ein,Gesamt}} = \frac{p \cdot \dot{V}_{\text{Feed,Gesamt}}}{R \cdot T_{\text{Feed}}} \quad (\text{Gl. 9.19})$$

Für einen Standardversuch mit 19 L min^{-1} bei 4 atm und einer Feedgastemperatur von 25 °C (entspricht Raumtemperatur im Bereich der Gasdosierung der Anlage) ergibt sich ein Stoffmengenstrom von $3,10 \text{ mol min}^{-1}$.

Die Zusammensetzung der eingesetzten Luft wird nach Tabelle 9.10 angenommen. Für ideales Gasverhalten entsprechen die Volumenanteile den Stoffmengenanteilen.

Tabelle 9.10: Zur Berechnung von $T_{\text{Adiabatisch, berechnet}}$ angenommene Zusammensetzung der Luft.

Komponente	Volumenanteil / % (L L^{-1})
Stickstoff/Inerte	79,0
Sauerstoff	21,0
Wasser	0,0

Für das Beispiel für Standardversuchsbedingungen (Ammoniakvolumenanteil von 10,5 %) sind die Feedstoffmengenströme in Tabelle 9.11 gezeigt.

Tabelle 9.11: Beispielzusammensetzung am Eingang zur Berechnung von $T_{\text{Adiabatisch, berechnet}}$.

Komponente	φ_{Ein} / % (L L ⁻¹)	\dot{n}_{Ein} /mol min ⁻¹
Ammoniak	10,5	0,33
Stickstoff/Inerte	70,7	2,19
Sauerstoff	18,8	0,58
Wasser	0,0	0,0
NO	0,0	0,0

Die Berechnung der Ausgangsstoffmengenströme $\dot{n}_{\text{Aus},i}$ erfolgt mittels der Reaktionsstöchiometrie nach Gleichung 9.20. Tabelle 9.12 zeigt die Gleichungen für die einzelnen Komponenten sowie die Werte für das gegebene Beispiel aus Tabelle 9.11 bei einem Ammoniakumsatz von $X = 100\%$.

Tabelle 9.12: Beispielzusammensetzung am Ausgang ($X = 100\%$) zur Berechnung von $T_{\text{Adiabatisch, berechnet}}$.

Komponente	Berechnung aus Stöchiometrie	\dot{n}_{Aus} /mol min ⁻¹	φ_{Aus} / % (L L ⁻¹)
Ammoniak	$\dot{n}_{\text{Aus},\text{NH}_3} = \dot{n}_{\text{Ein},\text{NH}_3} - (\dot{n}_{\text{Ein},\text{NH}_3} \cdot X)$	0,00	0,0
Stickstoff/Inerte	$\dot{n}_{\text{Aus},\text{N}_2} = \dot{n}_{\text{Ein},\text{N}_2}$	2,19	68,8
Sauerstoff	$\dot{n}_{\text{Aus},\text{O}_2} = \dot{n}_{\text{Ein},\text{O}_2} - \frac{5}{4}(\dot{n}_{\text{Ein},\text{NH}_3} - \dot{n}_{\text{Aus},\text{NH}_3})$	0,17	5,4
Wasser	$\dot{n}_{\text{Aus},\text{H}_2\text{O}} = \dot{n}_{\text{Ein},\text{H}_2\text{O}} + \frac{3}{2}(\dot{n}_{\text{Ein},\text{NH}_3} - \dot{n}_{\text{Aus},\text{NH}_3})$	0,49	15,4
NO	$\dot{n}_{\text{Aus},\text{NO}} = \dot{n}_{\text{Ein},\text{NO}} + (\dot{n}_{\text{Ein},\text{NH}_3} - \dot{n}_{\text{Aus},\text{NH}_3})$	0,33	10,4

Durch diese Berechnungsmethode ist die Volumen- bzw. Stoffmengenkorrektur auf Grund der nicht volumen- bzw. stoffmengenkonstanten Reaktion ohne weitere Berechnung berücksichtigt.

Da die spezifische Wärmekapazität eine massenbezogene Größe ist, werden die Stoffmengenströme am Eingang und Ausgang über die Molaren Massen der einzelnen Komponenten in die Massenströme und Massenanteile umgerechnet. Letztere werden zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität der Mischung im Weiteren benötigt. Die Berechnung der Massenströme erfolgt nach Gleichung 9.21. Die benötigten molaren Massen sind in Tabelle 9.4 im Anhang zu finden.

$$\dot{m}_i = \frac{M_i}{\dot{n}_i} \quad (\text{Gl. 9.21})$$

Für das Beispiel sind die Massenströme und Massenanteile w_i in Tabelle 9.13 für den Reaktorein- und ausgang dargestellt.

Tabelle 9.13: Beispielzusammensetzung (Massen) am Ein- und Ausgang ($X = 100\%$) zur Berechnung von $T_{\text{Adiabatisch, berechnet}}$.

Komponente	\dot{m}_{Ein} /g min ⁻¹	w_{Ein} / % (g g ⁻¹)	\dot{m}_{Aus} /g min ⁻¹	w_{Aus} / % (g g ⁻¹)
Ammoniak	5,55	6,5	0,00	0,0
Stickstoff/Inerte	61,28	71,7	61,28	71,7
Sauerstoff	18,62	21,8	5,58	6,5
Wasser	0,00	0,0	8,80	10,3
NO	0,00	0,0	9,78	11,5

Im nächsten Schritt werden die spezifischen Wärmekapazitäten der einzelnen Komponenten bei Feedgastemperatur (für das Beispiel 180 °C als Standardbedingung im 30 mm Reaktor) und bei 900 °C nach dem Polynom in Gleichung 9.15 mit den Werten aus Tabelle 9.6 im Anhang berechnet. Die Ergebnisse für das Beispiel zeigt Tabelle 9.14:

Tabelle 9.14: Berechnete c_p der Einzelkomponenten für 180 °C und 900 °C zur Berechnung von $T_{\text{Adiabatisch, berechnet}}$.

Komponente	$c_{p,180\text{ °C}}$ /kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	$c_{p,900\text{ °C}}$ /kJ kg ⁻¹ K ⁻¹
Ammoniak	2,37	3,56
Stickstoff/Inerte	1,05	1,16
Sauerstoff	0,96	1,12
Wasser	1,93	2,41
NO	1,01	1,16

Massengewichtet lassen sich damit gemittelte spezifische Wärmekapazitäten für beide Temperaturen bestimmen. Diese sind für das Beispiel in Tabelle 9.15 dargestellt.

Tabelle 9.15: Berechnete c_p der Einzelkomponenten für 180 °C und 900 °C zur Berechnung von $T_{\text{Adiabatisch, berechnet}}$.

	$c_{p,180\text{ °C}}$ /kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	$c_{p,900\text{ °C}}$ /kJ kg ⁻¹ K ⁻¹
Massengewichtete Zusammensetzung	1,12	1,29

Damit kommt man auf eine gemittelte spezifische Wärmekapazität für die Gasmischungen im Temperaturbereich von 180 °C bis 900 °C von 1,21 kJ mol⁻¹ K⁻¹.

Die freigesetzte Reaktionsenthalpie berechnet sich aus der Stöchiometrie und der tabellierten Bildungsenthalpien (s. Tabelle 9.4 im Anhang) zu -226,56 kJ mol⁻¹ Ammoniak. Für das gegebene Beispiel beträgt die freigesetzte Reaktionsenthalpie bei Vollumsatz -73,87 kJ min⁻¹.

Damit kann die adiabatische Temperaturänderung nach Gleichung 9.22 berechnet werden.

$$\Delta T_{\text{adiabatisch, berechnet}} = \frac{\dot{Q}_R}{c_{p, \text{gemittelt}} \cdot \dot{m}_{\text{gesamt}}} \quad (\text{Gl. 9.22})$$

Für das gezeigte Beispiel beträgt $\Delta T_{\text{adiabatisch, berechnet}} = 719\text{ °C}$. Bei einer Feedgastemperatur von 180 °C ist demnach mit einer $T_{\text{adiabatisch, berechnet}} = 899\text{ °C}$ zu rechnen.

Rohdaten Ausbaustufe 1

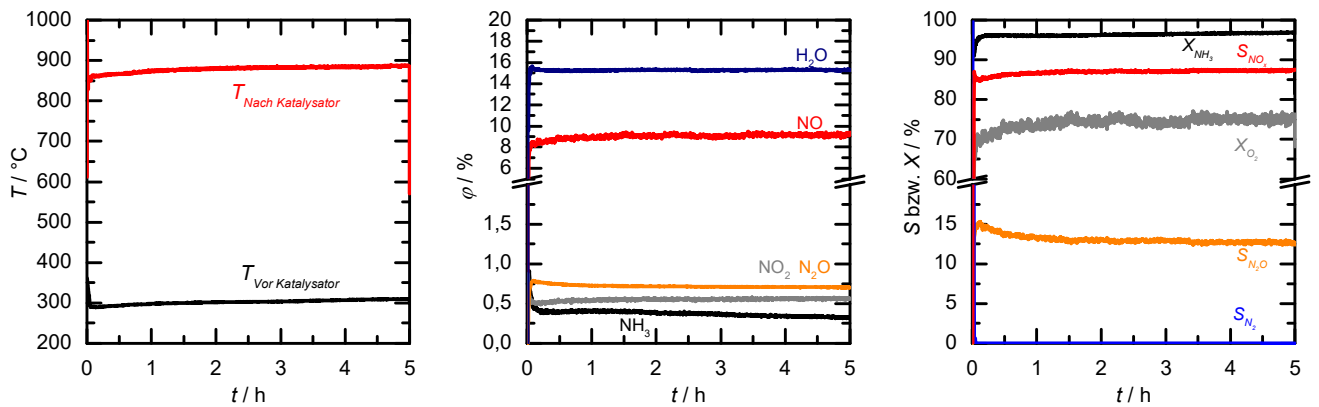


Abbildung 9.5: Rohdaten zu Versuch A1-1.

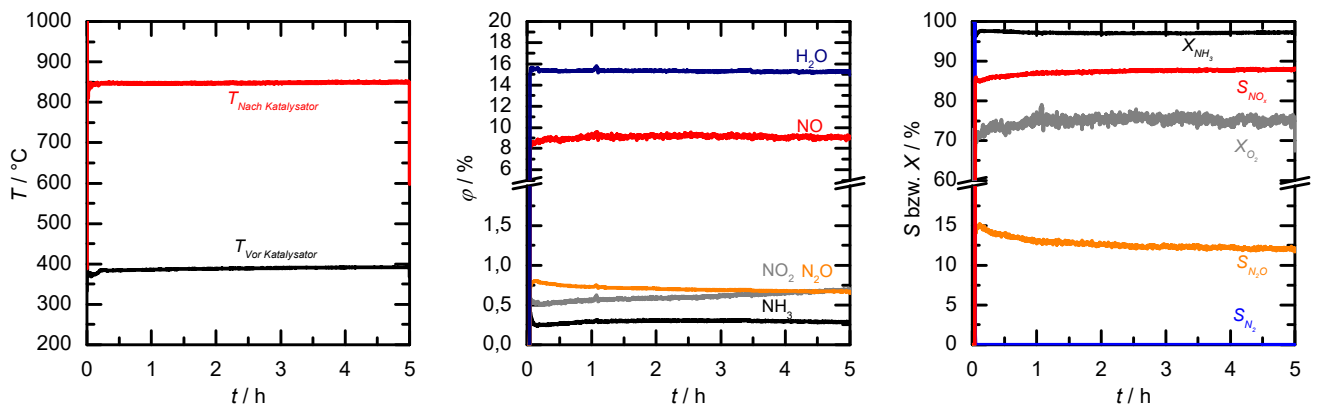


Abbildung 9.6: Rohdaten zu Versuch A1-2.

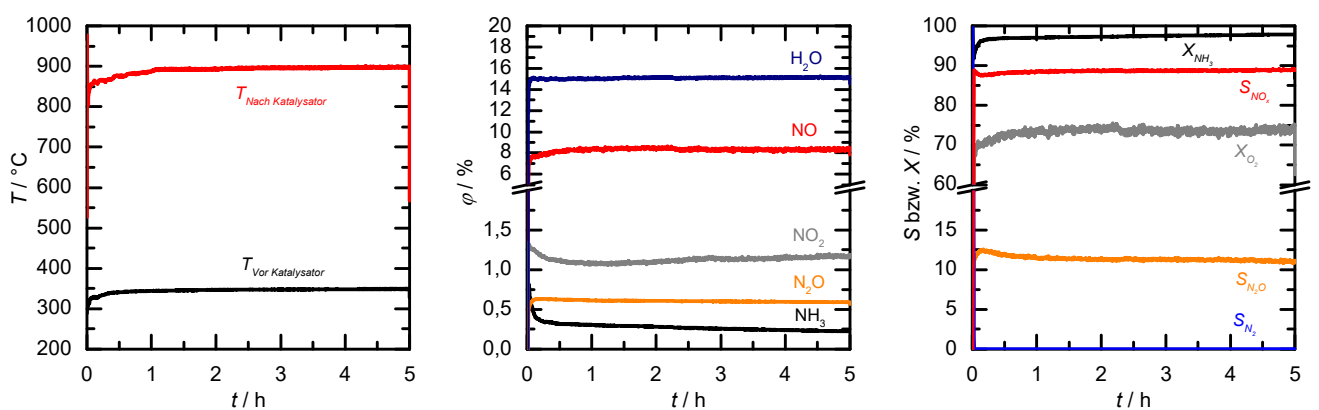


Abbildung 9.7: Rohdaten zu Versuch A1-3.

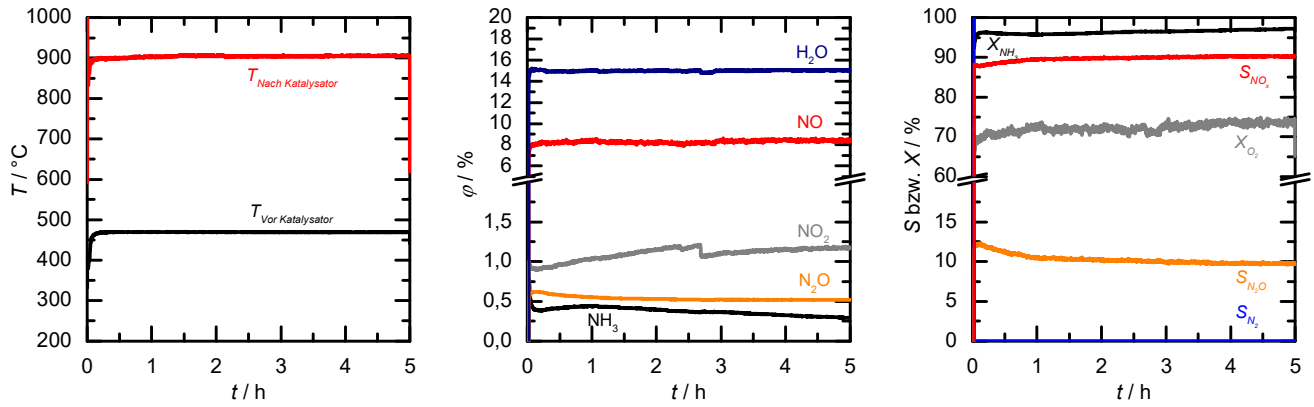


Abbildung 9.8: Rohdaten zu Versuch A1-4.

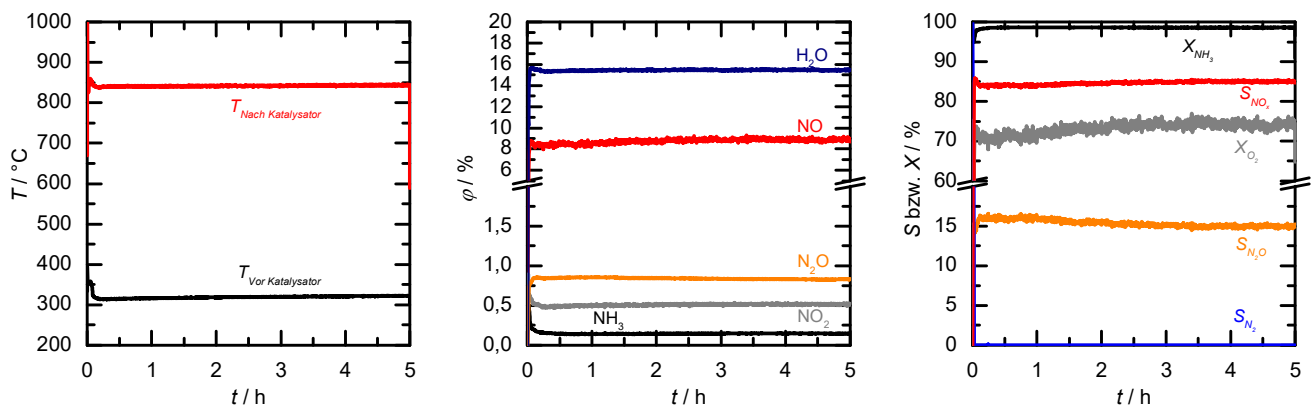


Abbildung 9.9: Rohdaten zu Versuch A1-5.

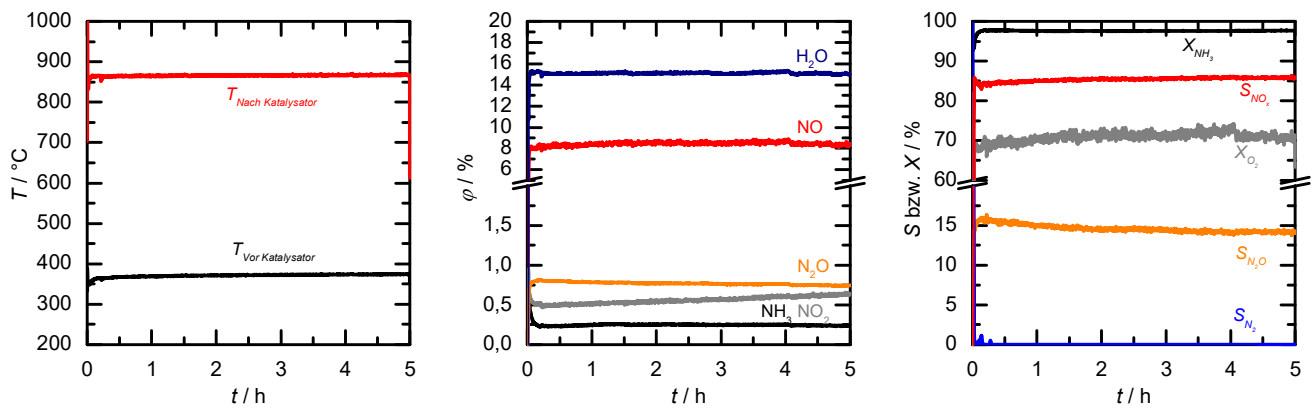


Abbildung 9.10: Rohdaten zu Versuch A1-6.

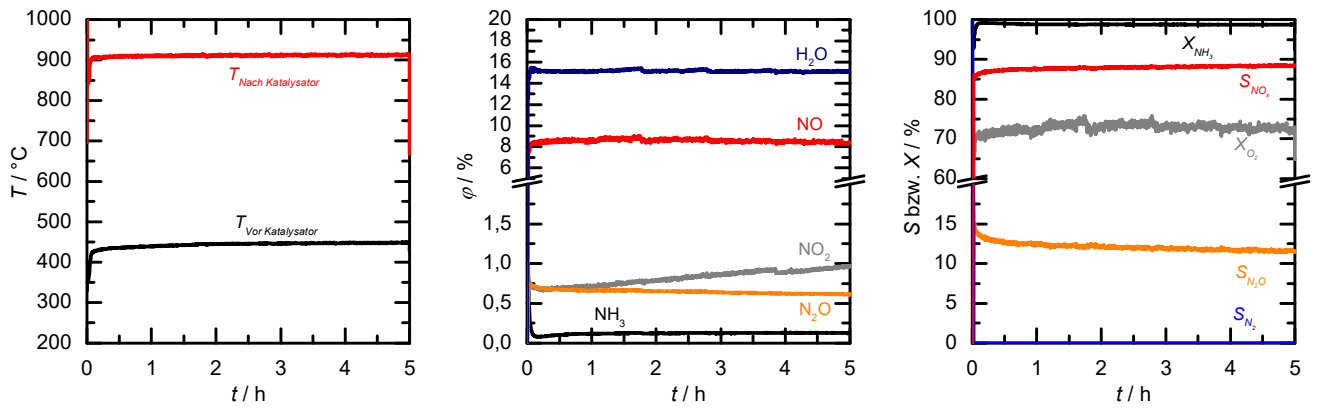


Abbildung 9.11: Rohdaten zu Versuch A1-7.

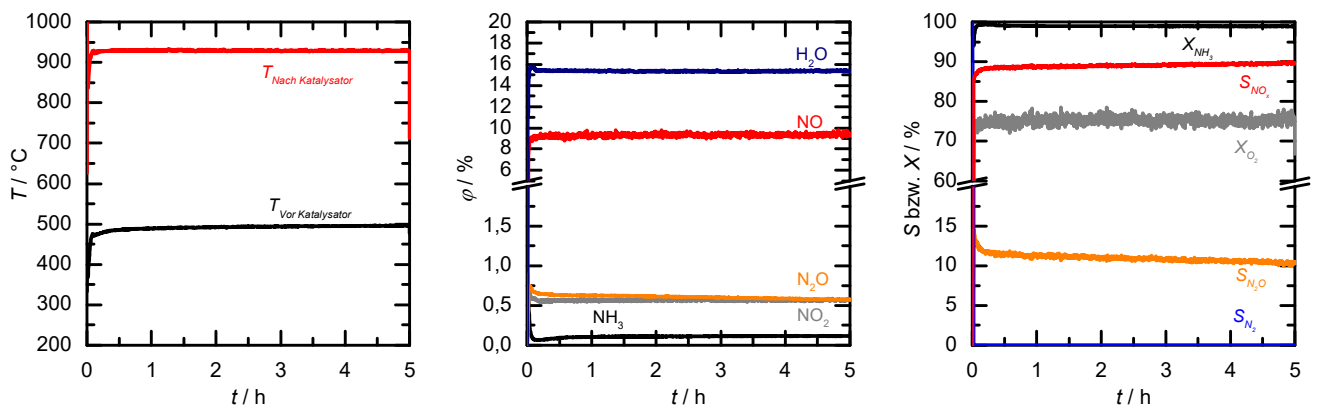


Abbildung 9.12: Rohdaten zu Versuch A1-8.

Rohdaten Ausbaustufe 2

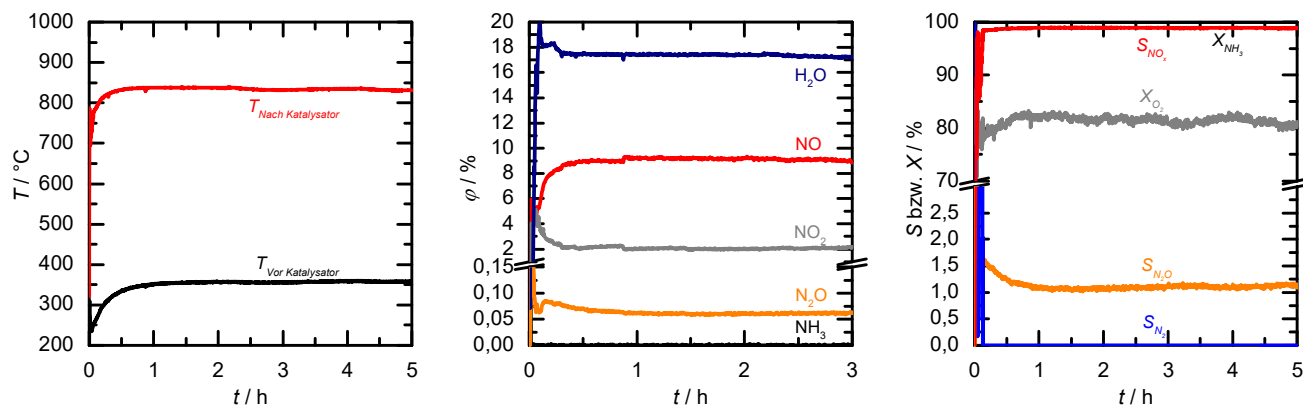


Abbildung 9.13: Rohdaten zu Versuch A2-1.

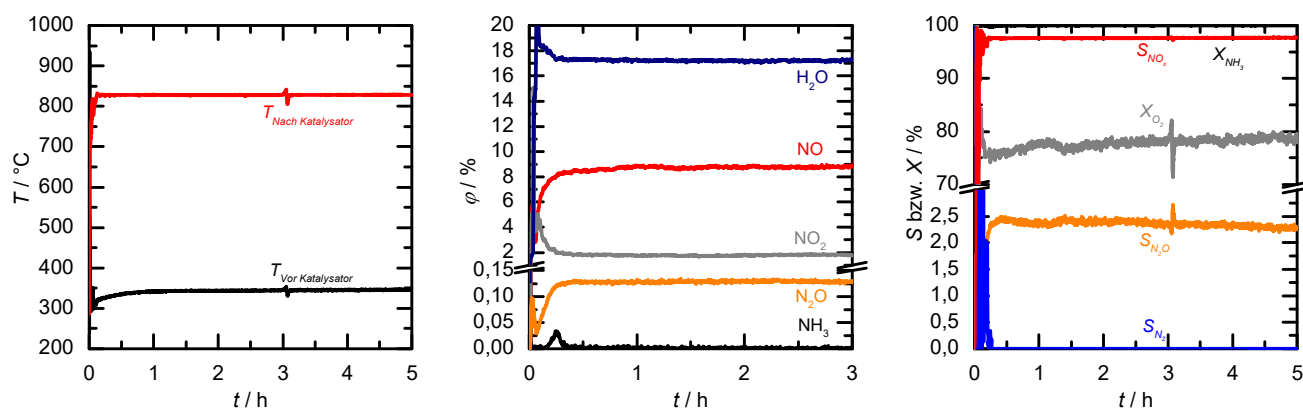


Abbildung 9.14: Rohdaten zu Versuch A2-2.

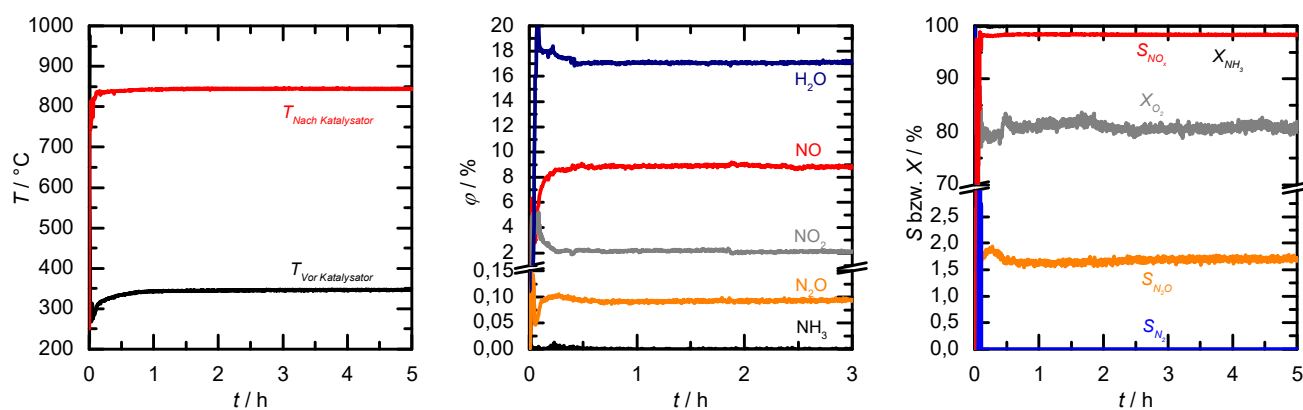


Abbildung 9.15: Rohdaten zu Versuch A2-3.

Rohdaten Ausbaustufe 3

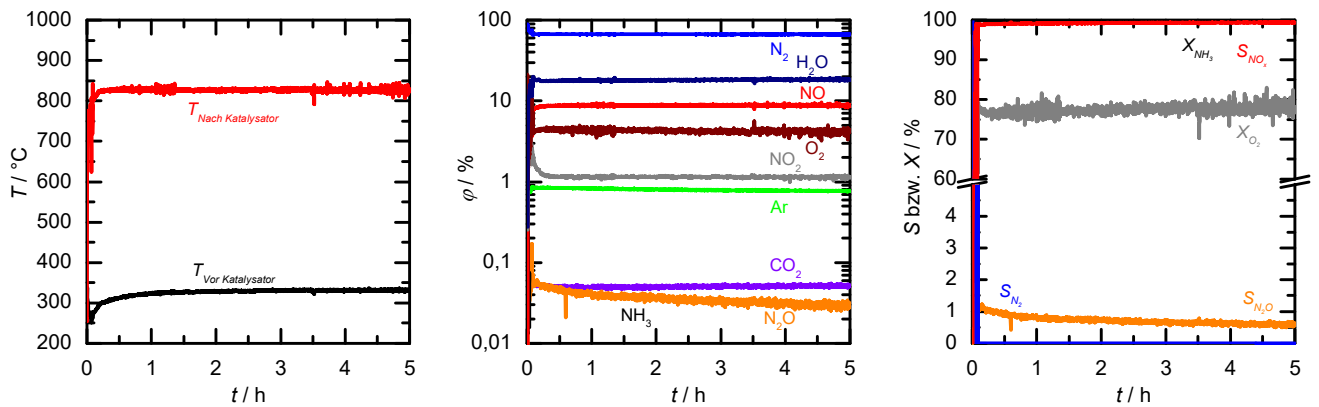


Abbildung 9.16: Rohdaten zu Versuch A3-1.

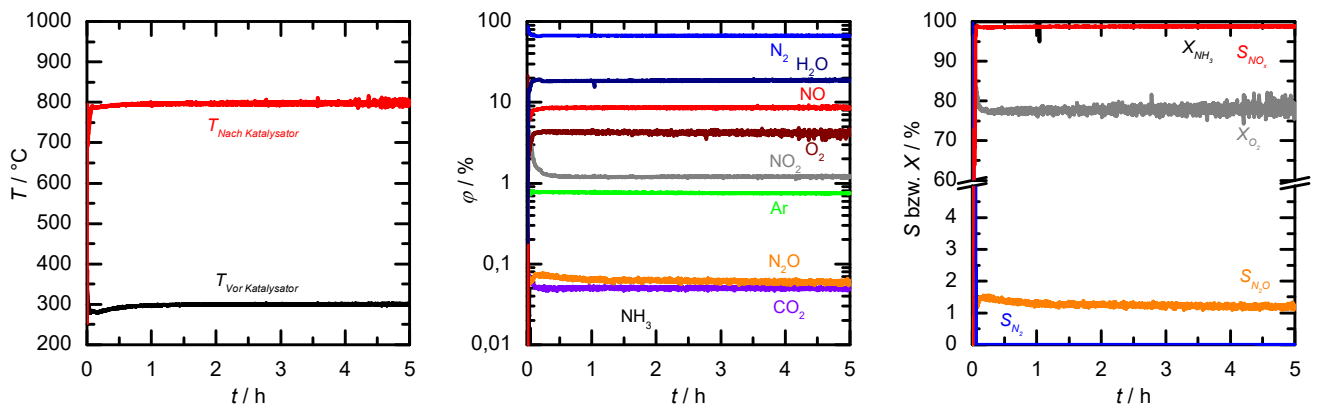


Abbildung 9.17: Rohdaten zu Versuch A3-2.

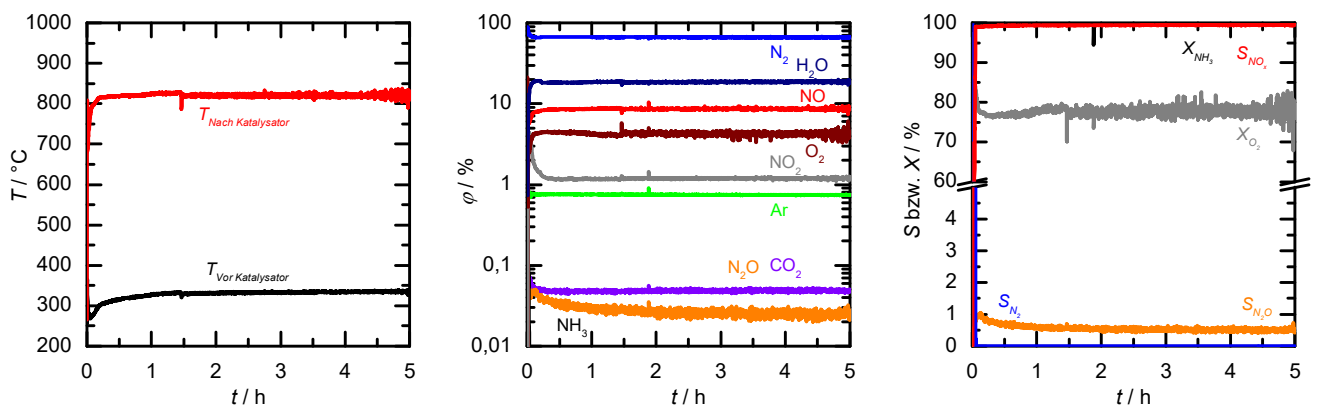


Abbildung 9.18: Rohdaten zu Versuch A3-3.

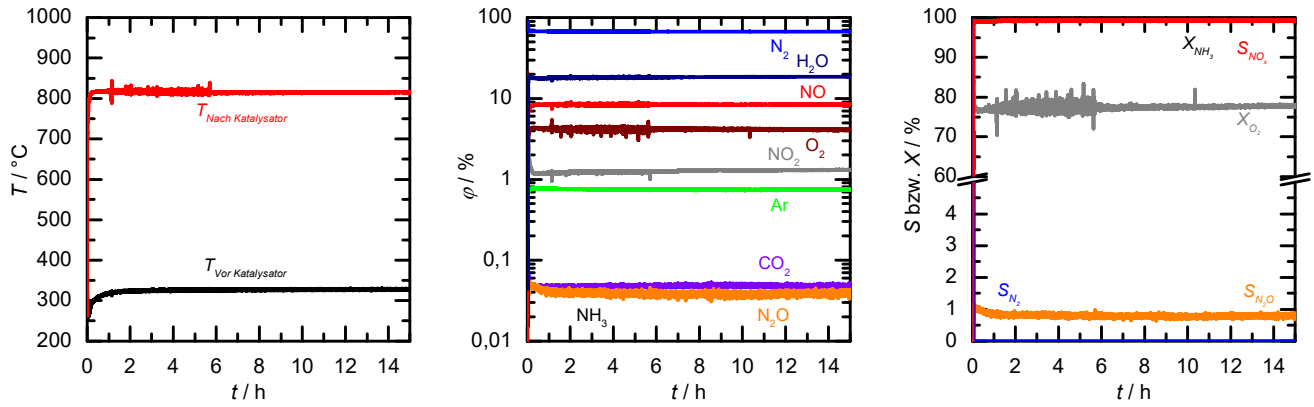


Abbildung 9.19: Rohdaten zu Versuch A3-4.

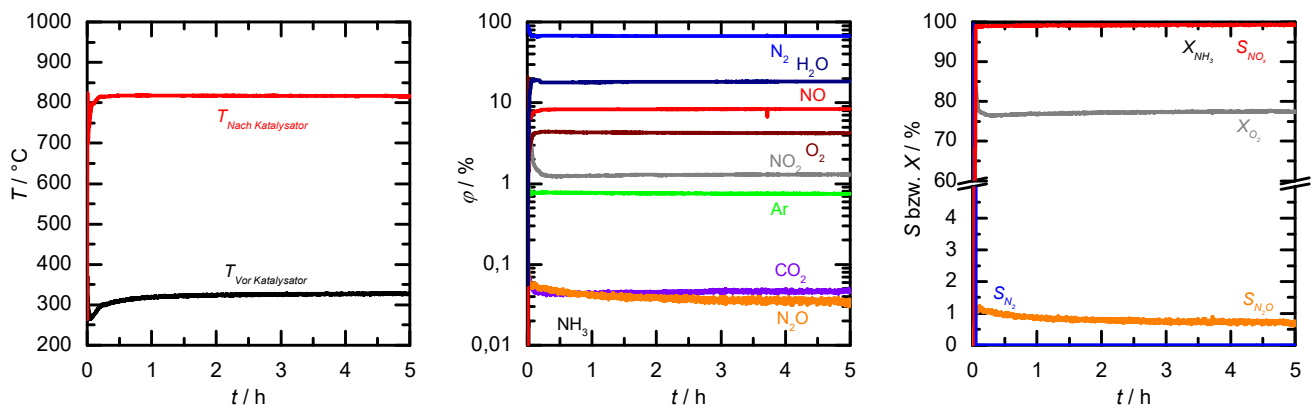


Abbildung 9.20: Rohdaten zu Versuch A3-5.

Rohdaten Ausbaustufe 4

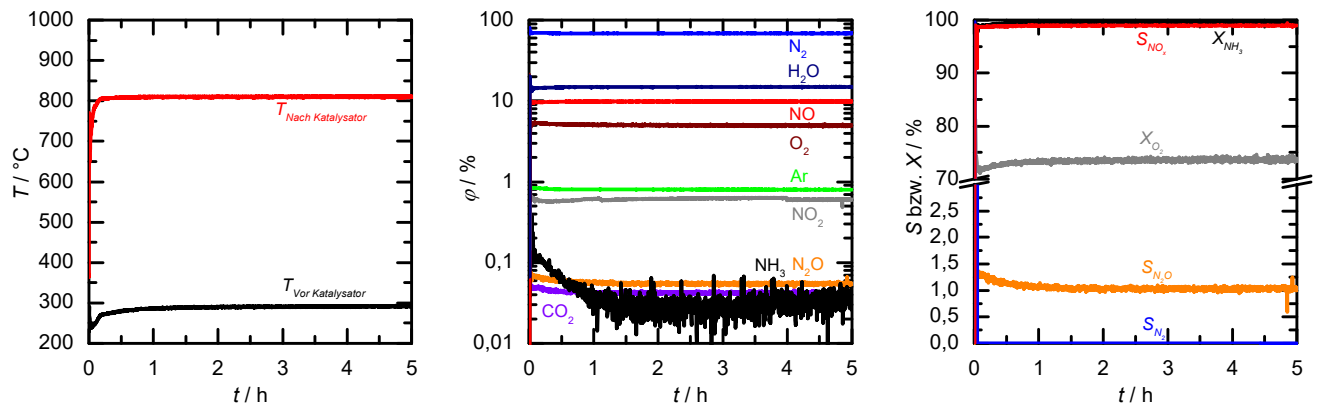


Abbildung 9.21: Rohdaten zu Versuch A4-1.

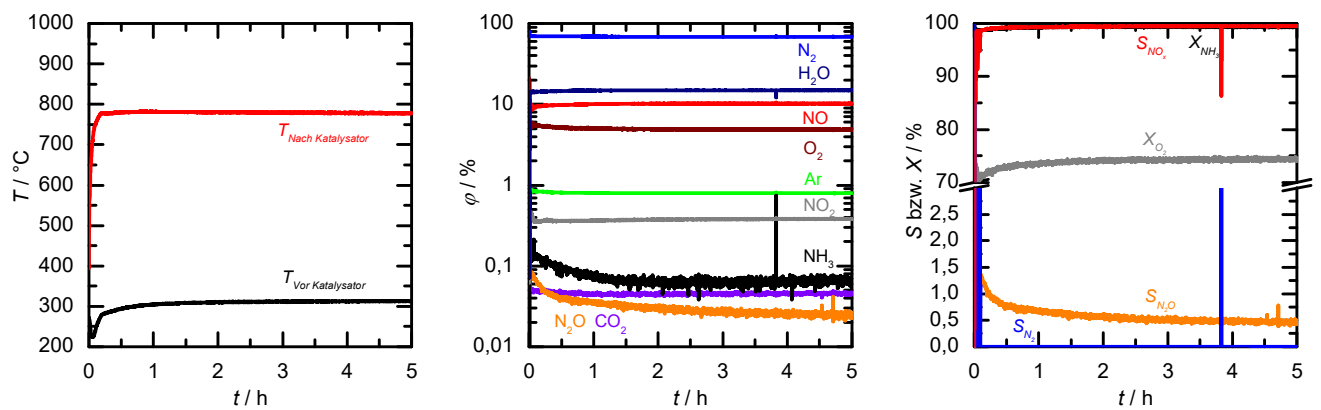


Abbildung 9.22: Rohdaten zu Versuch A4-2.

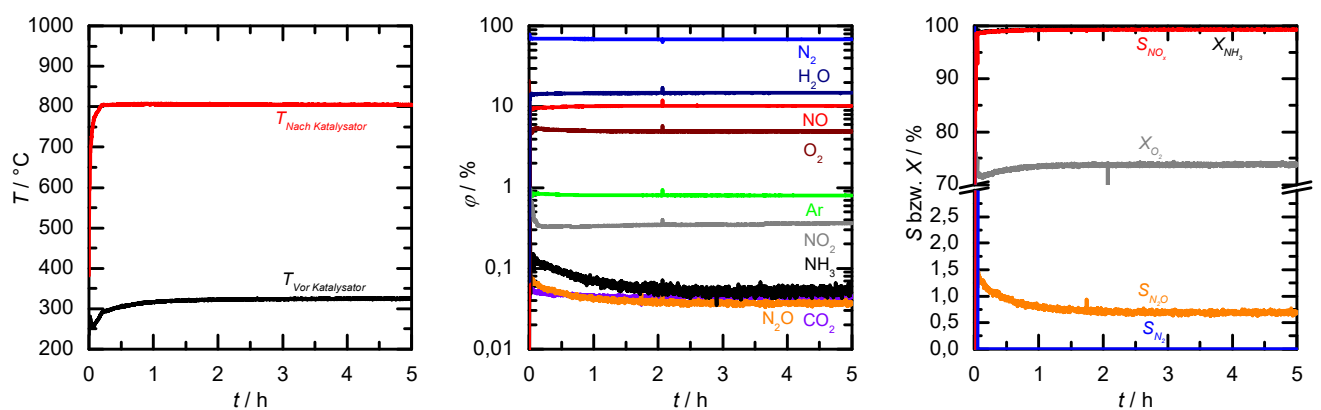


Abbildung 9.23: Rohdaten zu Versuch A4-3.

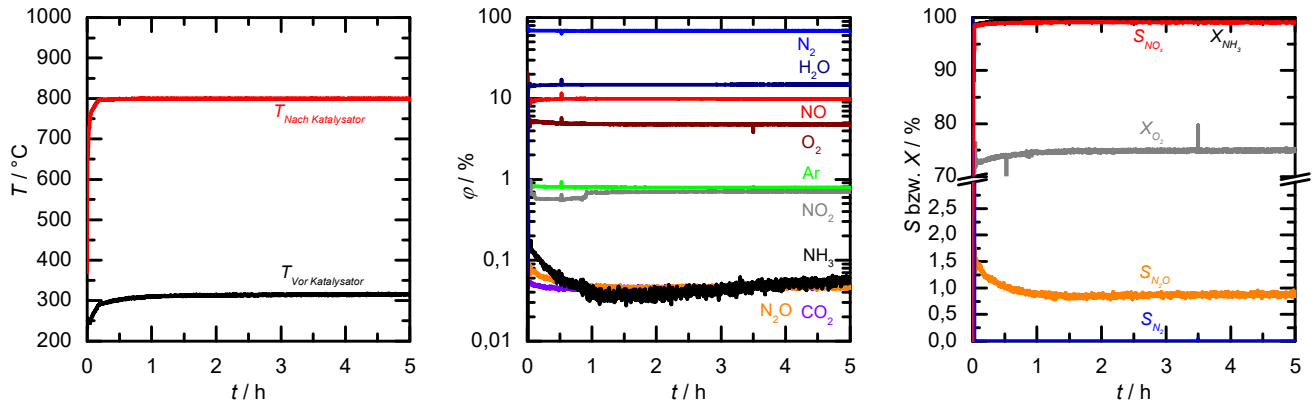


Abbildung 9.24: Rohdaten zu Versuch A4-4.

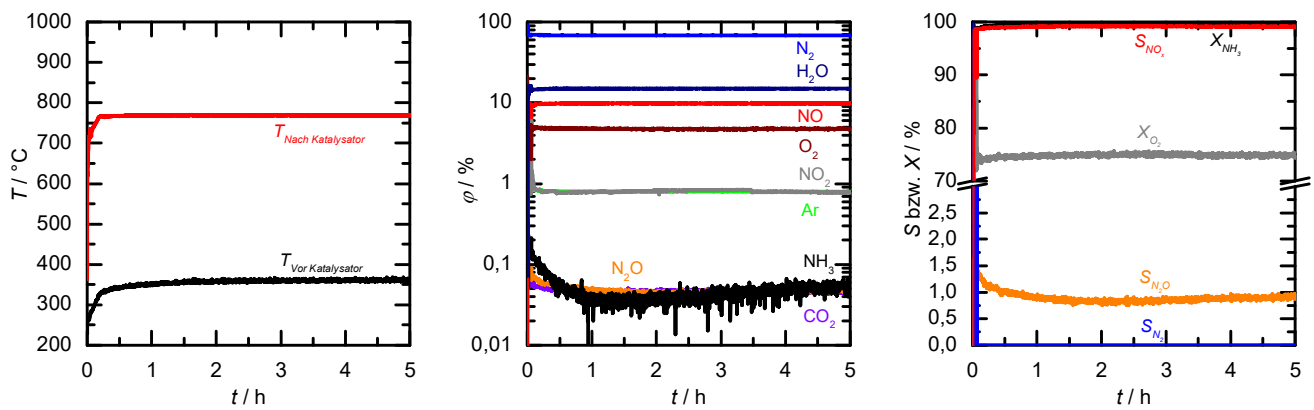


Abbildung 9.25: Rohdaten zu Versuch A4-5.

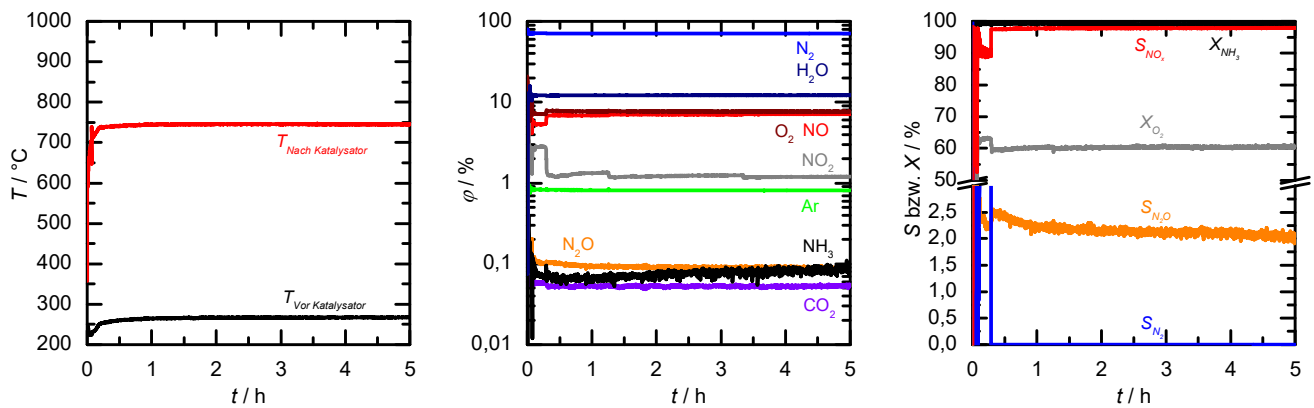


Abbildung 9.26: Rohdaten zu Versuch A4-6.

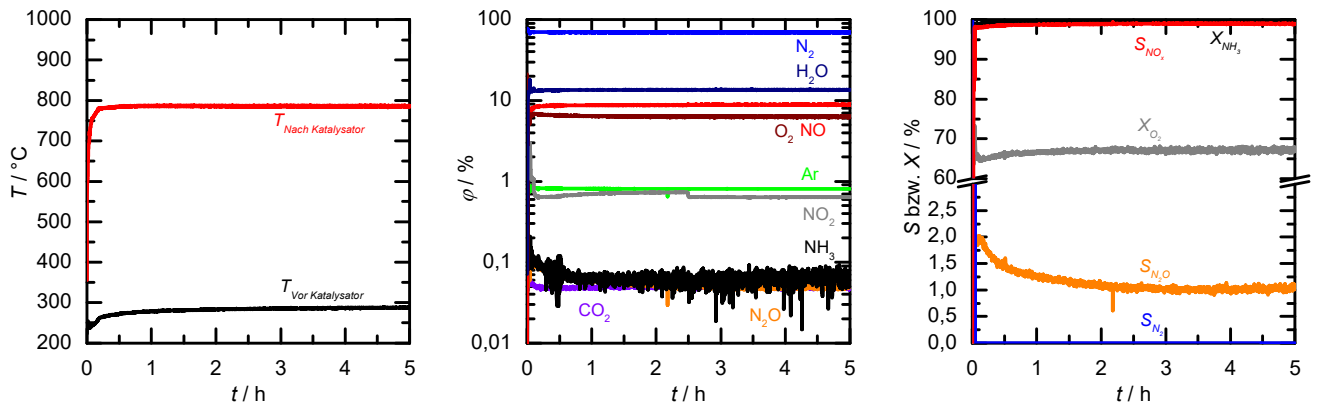


Abbildung 9.27: Rohdaten zu Versuch A4-7.

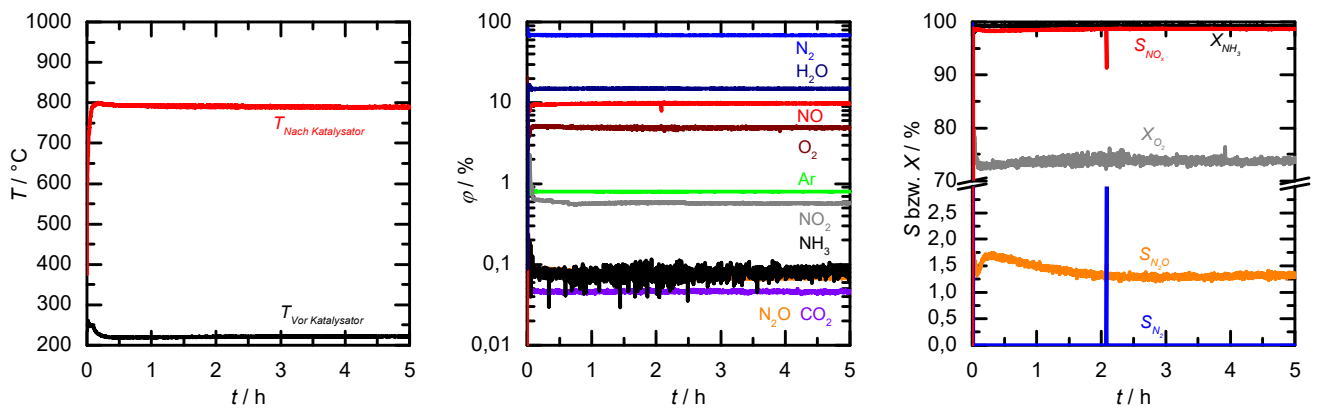


Abbildung 9.28: Rohdaten zu Versuch A4-8.

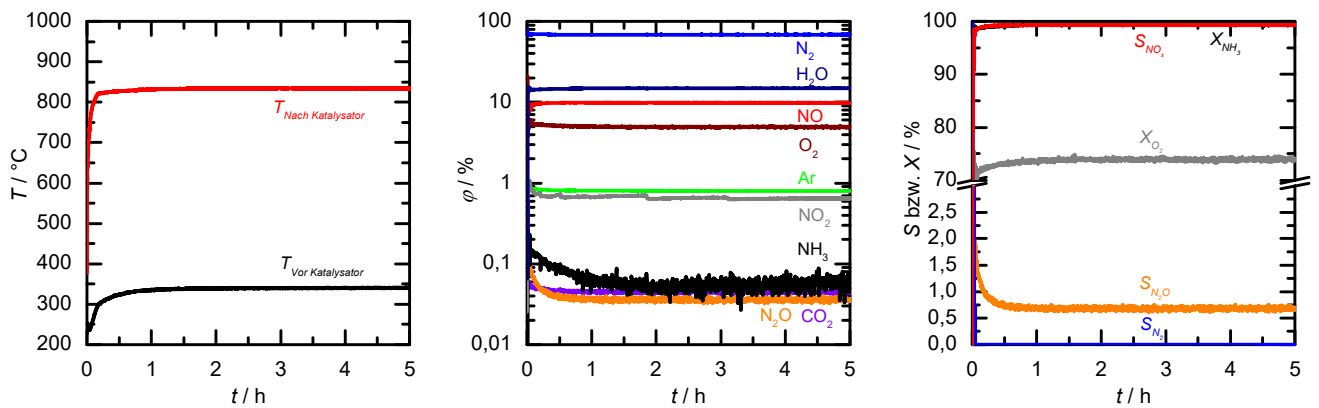


Abbildung 9.29: Rohdaten zu Versuch A4-9.

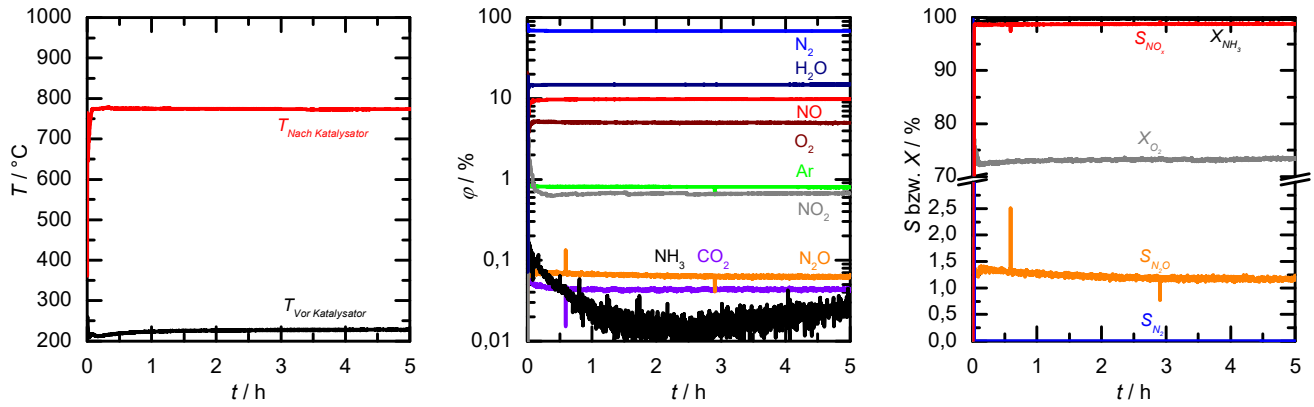


Abbildung 9.30: Rohdaten zu Versuch A4-10.

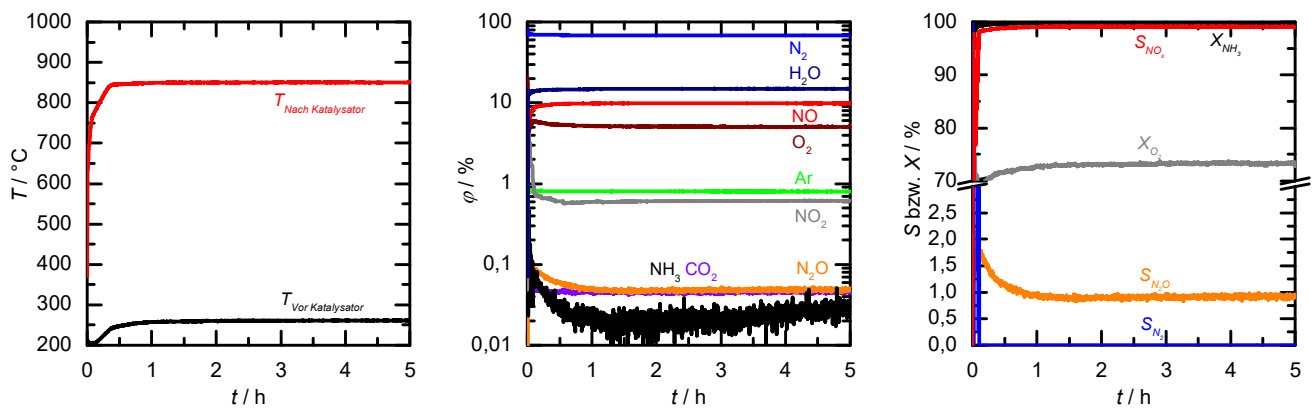


Abbildung 9.31: Rohdaten zu Versuch A4-11.

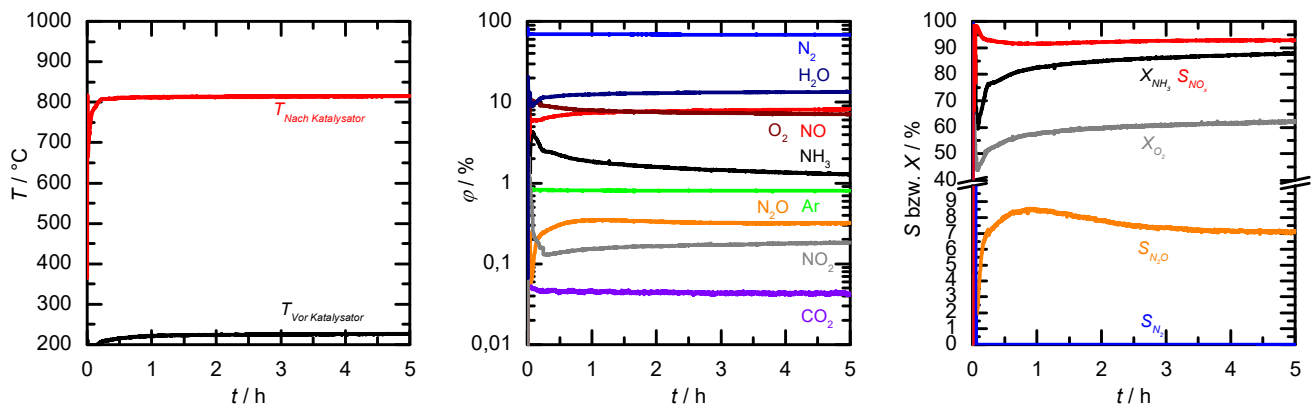


Abbildung 9.32: Rohdaten zu Versuch A4-12.

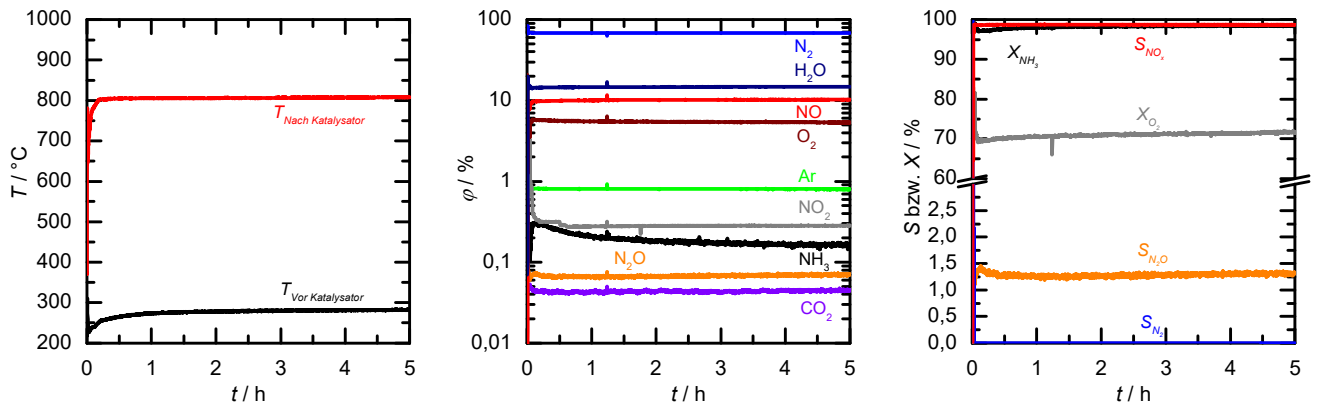


Abbildung 9.33: Rohdaten zu Versuch A4-13.

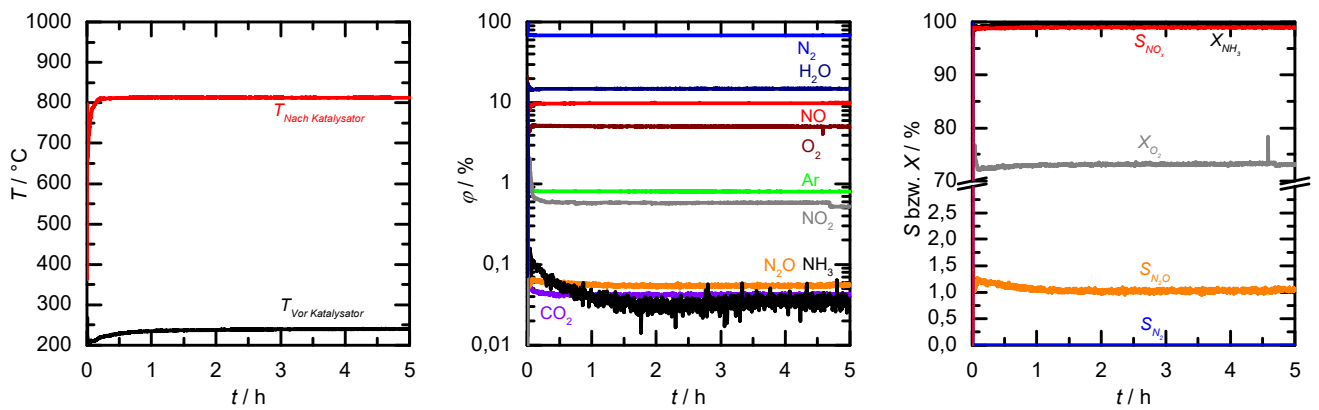


Abbildung 9.34: Rohdaten zu Versuch A4-14.

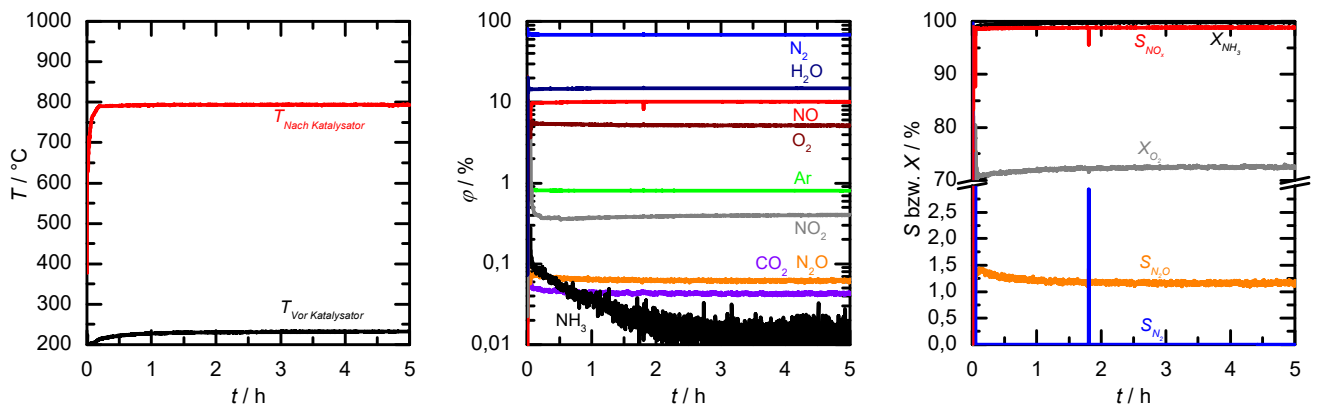


Abbildung 9.35: Rohdaten zu Versuch A4-15.

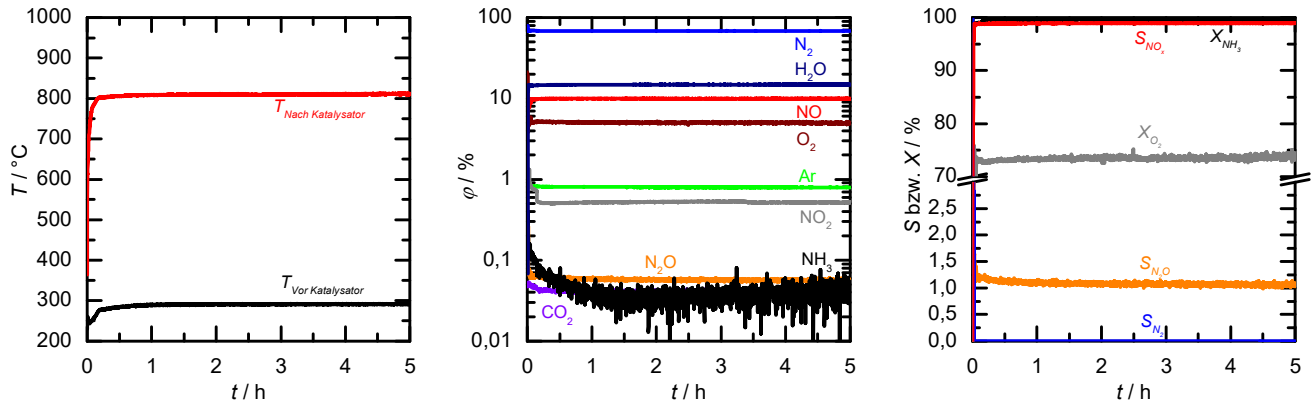


Abbildung 9.36: Rohdaten zu Versuch A4-16.

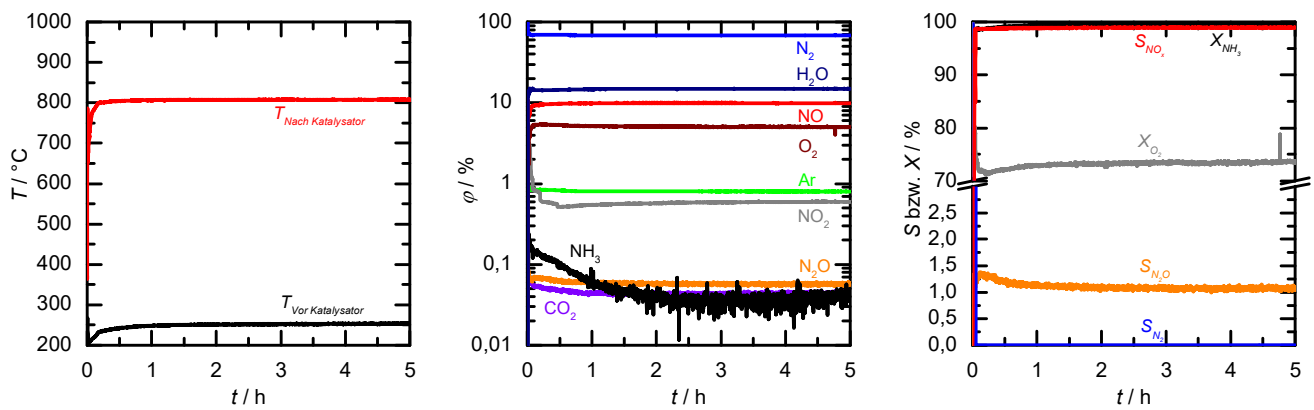


Abbildung 9.37: Rohdaten zu Versuch A4-17.

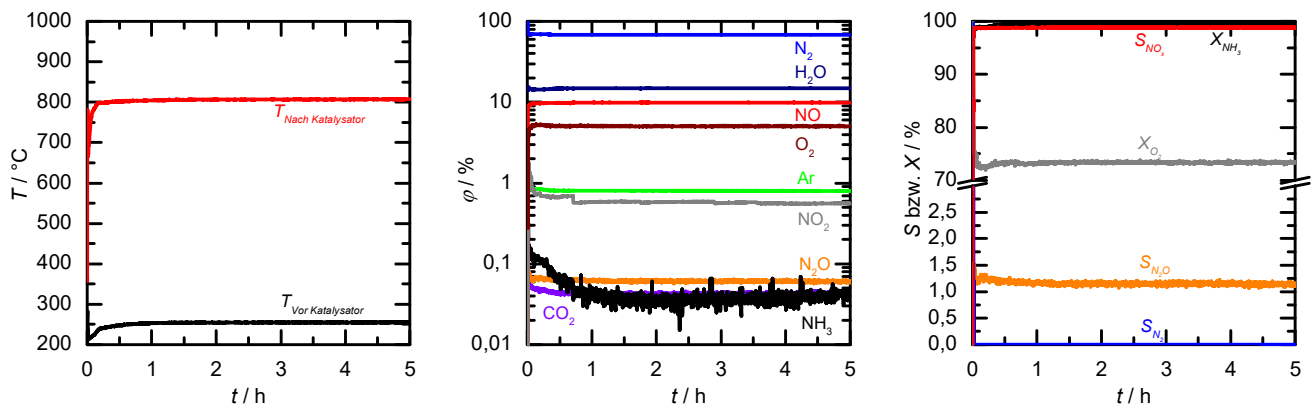


Abbildung 9.38: Rohdaten zu Versuch A4-18.

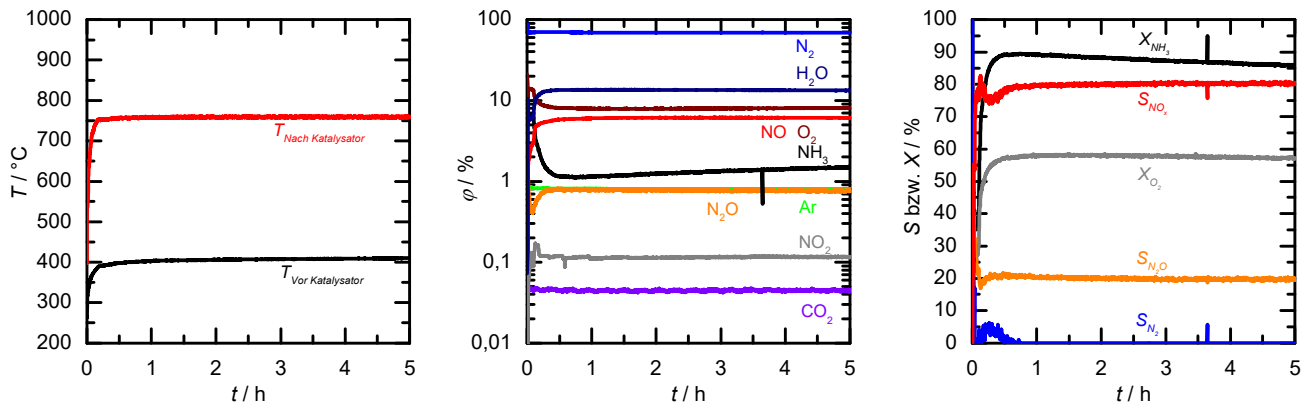


Abbildung 9.39: Rohdaten zu Versuch A4-19.

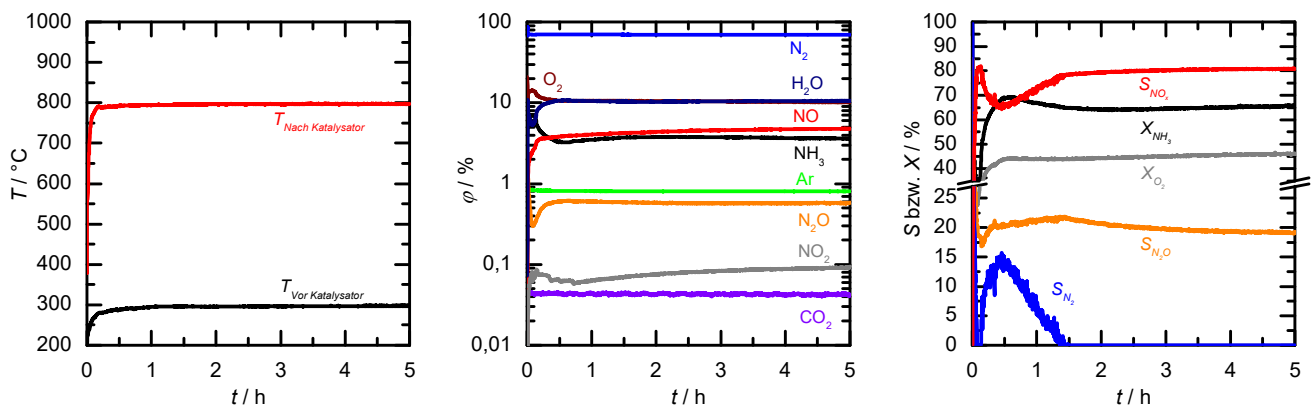


Abbildung 9.40: Rohdaten zu Versuch A4-20.

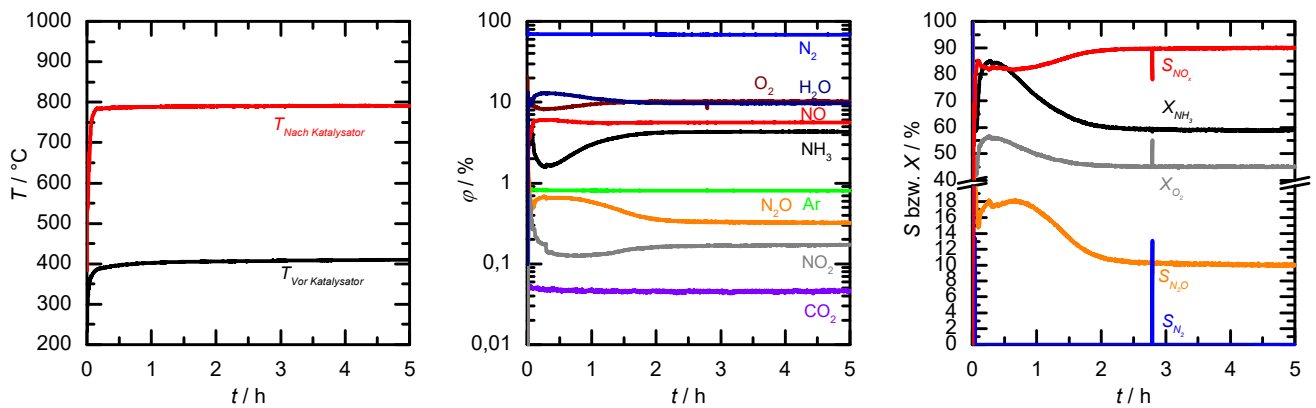


Abbildung 9.41: Rohdaten zu Versuch A4-21.

Ergänzende Bilder aus der CFD Simulation zu Kapitel 6.6.1.

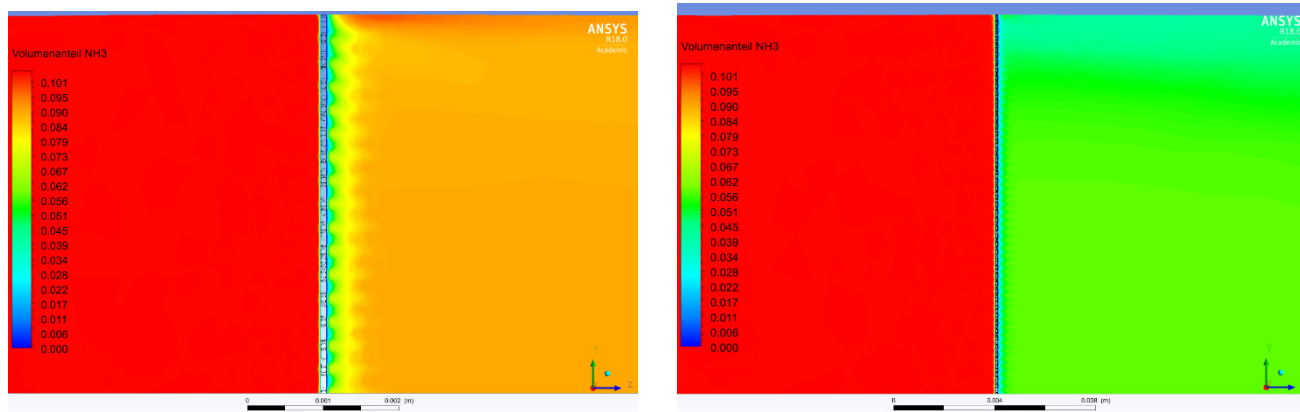


Abbildung 9.42: NH₃-Volumenanteile in einer Schnittebene für den 10 und den 30 mm Reaktor mit je einem Webnetz aus der CFD-Simulation. Links: 10 mm Reaktor. Rechts: 30 mm Reaktor. Strömungsrichtung: Links nach rechts.

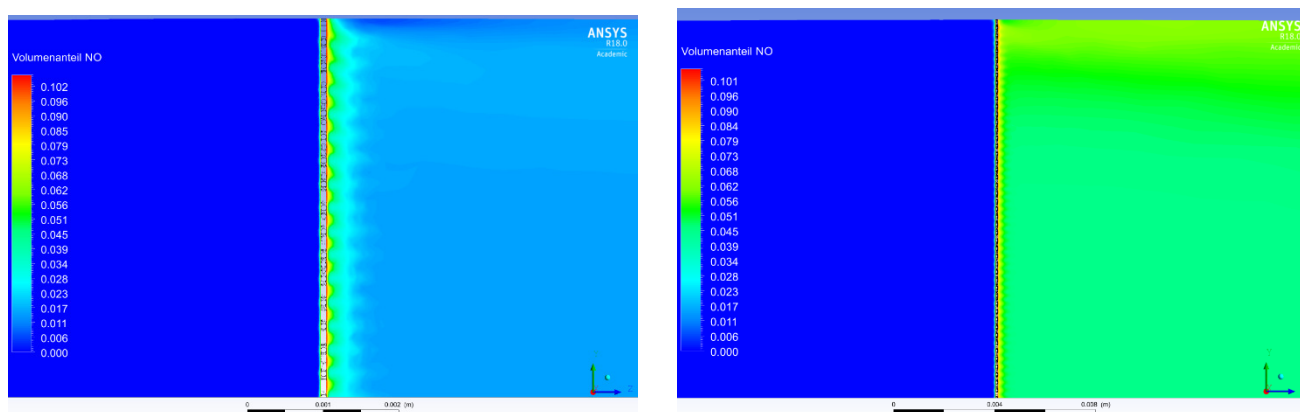


Abbildung 9.43: NO-Volumenanteile in einer Schnittebene für den 10 und den 30 mm Reaktor mit je einem Webnetz aus der CFD-Simulation. Links: 10 mm Reaktor. Rechts: 30 mm Reaktor. Strömungsrichtung: Links nach rechts.

Rohdaten der CFD-Simulationen

Tabelle 9.16: Rohdaten aus den CFD-Simulationen.

Modell	T_{Mantel} / °C	T_{Feed} / °C	u_{Eingang} / m s ⁻¹	φ_{NH_3}	φ_{NO}	$\varphi_{\text{N}_2\text{O}}$	$\varphi_{\text{H}_2\text{O}}$	φ_{O_2}	φ_{N_2}
				/ % (L L ⁻¹)					
10 mm 1 Netz	453	523	7,17	8,970	1,476	0,022	2,283	16,830	70,420
10 mm 1 Netz	773	523	7,17	8,933	1,519	0,018	2,335	16,780	70,410
10 mm 1 Netz	873	523	7,17	8,921	1,534	0,017	2,353	16,770	70,410
10 mm 1 Netz	973	423	7,17	9,135	1,311	0,024	2,040	17,040	70,450
10 mm 1 Netz	973	523	0,69	4,483	5,860	0,017	8,831	11,160	69,650
10 mm 1 Netz	973	523	7,17	8,909	1,548	0,016	2,371	16,750	70,410
10 mm 1 Netz	973	623	7,17	8,692	1,768	0,012	2,687	16,470	70,370

Modell	T_{Mantel} / °C	T_{Feed} / °C	$u_{Eingang}$ / m s ⁻¹	φ_{NH_3}	φ_{NO}	φ_{N_2O}	φ_{H_2O}	φ_{O_2}	φ_{N_2}
				/ % (L L ⁻¹)					
10 mm 8 <i>All45</i>	973	523	7,17	3,521	6,725	0,053	10,250	9,962	69,490
10 mm 8 <i>Row</i>	973	523	0,69	5,839	4,511	0,031	6,859	12,880	69,880
30 mm 1 Netz	453	453	0,69	5,519	4,797	0,044	7,327	12,480	69,830
30 mm 1 Netz	773	453	0,69	5,398	4,930	0,036	7,500	12,320	69,810
30 mm 1 Netz	873	453	0,69	5,354	4,977	0,034	7,563	12,270	69,810
30 mm 1 Netz	973	453	0,69	5,308	5,026	0,033	7,628	12,210	69,800
30 mm 8 <i>All45</i>	973	453	0,69	0,149	10,002	0,049	15,160	5,725	68,908
30 mm 8 <i>Row</i>	973	453	0,69	0,299	9,882	0,044	14,960	5,890	68,933
30 mm 25 x 2 mm	873	453	0,69	2,980	7,135	0,113	11,040	9,309	69,420
30 mm 9 x 6 mm	873	453	0,69	7,272	3,096	0,038	4,768	14,700	70,130
30 mm 7 x 8 mm	873	453	0,69	9,155	1,291	0,015	2,038	17,080	70,420

10. Literaturverzeichnis

- [Ana2016] A. Anastasopoulou, S. Butala, J. Lang, V. Hessel, Q. Wang, Q. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2016**, 55, 8141-8153.
- [Ana2016a] A. Anastasopoulou, S. Butala, B. S. Patil, J. Suberu, M. Fregene, J. Lang, Q. Wang, V. Hessel, *Processes*, **2016**, 4(4).
- [And1926] L. Andrussow. *Angew. Chem.*, **1926**, 39, 321-332.
- [And1926a] L. Andrussow. *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, **1926**, 59, 458-461.
- [And1927] L. Andrussow. *Angew. Chem.*, **1927**, 40, 166-174.
- [And1927a] L. Andrussow. *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, **1927**, 60, 536-540.
- [And1927b] L. Andrussow. *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, **1927**, 60, 2005-2018.
- [And1927c] L. Andrussow. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1927**, 166, 60-62.
- [And1928] L. Andrussow. *Angew. Chem.*, **1928**, 41, 205-206.
- [And1928a] L. Andrussow. *Angew. Chem.*, **1928**, 41, 262-263.
- [App2000] M. Appl, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Online-Version, **2000**.
- [Ans2017] ANSYS 18.0 *Softwaredokumentation*. **2017**.
- [Bae2005] M. Baerns, R. Imbihl, V. A. Kondratenko, R. Krähnert, W. K. Offermans, R. A. van Santen, A. Scheibe, *J. Catal.*, **2005**, 232, 226-238.
- [Bae2006] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- [Bag2014] P. A. J. Bagot, K. Kruska, D. Haley, X. Carrier, E. Marceau, M. P. Moody, G. D. W. Smith, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 26130-26138.
- [BAS1915] Badische Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen am Rhein, DE00334975, **1915**.
- [BAS1916] Badische Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen am Rhein, DE00337568, **1916**.
- [Bia2010] G. Biaisque, Y. Schuurman, *J. Catal.*, **2010**, 276(2), 306-313.
- [Bir1906] K. Birkeland, *Trans. Faraday Soc.*, **1906**, 2, 98-116.
- [Bli1963] G. Bliznakow, D. Klissursky, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1963**, 323, 89-96.
- [BMU2002] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) der Bundesrepublik Deutschland, *Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft)* Vom 24. Juli 2002, *Gemeinsames Ministerialblatt*, **2002**, 25–29, 511–605.
- [Bod1922] M. Bodenstein, *Z. Phys. Chem.*, **1922**, 100, 68-123.
- [Bod1927] M. Bodenstein, *Angew. Chem.*, **1927**, 40, 174-177.
- [Bod1935] M. Bodenstein, *Z. Elektrochem.*, **1935**, 41, 466.
- [Bod1935a] M. Bodenstein, *Helvetica Chimica Acta*, **1935**, 18, 743-759.
- [Bod1941] M. Bodenstein, *Z. Elektrochem.*, **1941**, 47, 501-518.
- [Bod1942] M. Bodenstein, W. Krauß, A. v. Nagel, *Z. Elektrochem.*, **1942**, 48, 167.
- [Bor2013] D. Born, interne Kommunikation der Fa. Umicore, **2013**.
- [Bor2017] D. Born, interne Kommunikation der Fa. Umicore, **2017**.
- [Bra1995] J. M. Bradley, A. Hopkinson, D. A. King, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 17032-17042.
- [Bra1997] J. M. Bradley, A. Hopkinson, D. A. King, *Surf. Sci.*, **1997**, 371, 255-263.
- [Bro1999] A. C. M. van den Broek, J. van Grondelle, R. A. van Santen, *J. Catal.*, **1999**, 185, 297-306.

- [Büc2005] K. H. Büchel, H. H. Moretto, P. Woditsch, *Industrielle Anorganische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**.
- [Bur2002] R. Burch, S. T. Daniells, P. Hu, *J. Chem. Phys.*, **2002**, 117, 2902-2908.
- [Bur2004] R. Burch, S. T. Daniells, J. P. Breen, P. Hu, *J. Catal.*, **2004**, 224, 252-260.
- [Car1895] N. Caro, A. Frank, DE00088363, **1895**.
- [Cen2017] United States Census Bureau, International Data Base,
http://www.census.gov/population/international/data/worldpop/table_population.php
abgerufen am 03.01.2017.
- [Con1976] H. Connor, *Platinum Metals Rev.*, **1967**, 11, 2-9.
- [Coq2000] B. Coq, M. Mauvezin, G. Delahay, J.-B. Butet, S. Kieger, *Appl. Catal. B: Environmental*, **2000**, 27, 193-198.
- [Cro1898] W. Crookes, *Science*, **1898**, 8(200), 561-575.
- [Dea1988] V. W. Dean, M. Frenklach, J. Phillips, *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 5731-5738.
- [Don1980] L. Donner, V. Ramanathan, V., *J. Atmos. Sci.*, **1980**, 37, 119-124.
- [duP1928] E. J. du Pont de Nemours & Co. in Wilmington, Delaware und Baker & Company, Incorporated in Newark, New Jersey, U.S.A., DE000567603, **1928**.
- [Ert1980] G. Ertl, M. Huber, *J. Catal.*, **1980**, 61, 537-539.
- [Eur2007] Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids and Fertilisers, *European Commission*, **2007**.
- [Eyd1909] S. Eyde, *J. of the Royal Society of Arts*, **1909**, 57(2949), 568-576.
- [Far1990] E. Fareid, G. Kongshaug, L. Hjørnevik, Ø. Nirisen, EP0359286, **1990**.
- [Fer2008] J. H. Ferziger, M. Peric, *Numerische Strömungsmechanik*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2008**.
- [Fis1980] G. B. Fisher, J. L. Gland, *Surf. Sci.*, **1980**, 94, 446-455.
- [Fis1980a] G. B. Fisher, B. A. Sexton, J. L. Gland, *J. Vac. Sci. Technol.*, **1980**, 17, 144-144
- [Fly1979] M. Flytzani-Stephanopoulos, L. D. Schmidt, *Progress in Surface Science*, **1979**, 9, 83-111.
- [Fog1964] Y. M. Fogel, B. T. Nadykto, V. F. Rybalko, V. I. Shvachko, I. E. Korobchanskaya, *Kinetika i Kataliz*, 1964, 5(3), 496-504.
- [For2005] D. C. Ford, Y. Xu, M. Mavrikakis, *Surf. Sci.*, **2005**, 587, 159-174.
- [Fra1907] A. Frank, N. Caro, DE000224329, **1907**.
- [Fri2015] C. Fritsch, *Bachelor-Thesis*, TU Darmstadt, **2015**.
- [Ful1966] E. N. Fuller, P. D. Schettler, J. C. Giddings, *Ind. Eng. Chem.*, **1966**, 58(5), 18-27.
- [Gai1919] D. P. Gaillard, *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, **1919**, 11(8), 745-747.
- [Gal2001] M. Galle, D. Agar, O. Watzenberger, *Chem. Eng. Sci.*, **2001**, 56, 1587-1595.
- [Gar1999] M. Garcia-Hernandez, N. Lopez, I. P. Moreira, J. Paniagua, F. Illas, *Surf. Sci.*, **1999**, 430, 18-28.
- [Gei2015] M. Geißler, *Bachelor-Thesis*, TU Darmstadt, **2015**.
- [Ges2017] Eintrag zu NH_3 CAS-Nr. 7664-41-7 in der GESTIS-Stoffdatenbank des IFA, abgerufen am 05.09.2017.
- [Ges2017a] Eintrag zu NO CAS-Nr. 10102-43-9 in der GESTIS-Stoffdatenbank des IFA, abgerufen am 05.09.2017.
- [Ges2017b] Eintrag zu NO_2 CAS-Nr. 10102-44-0 in der GESTIS-Stoffdatenbank des IFA, abgerufen am 05.09.2017.
- [Ges2017c] Eintrag zu N_2O CAS-Nr. 10024-97-2 in der GESTIS-Stoffdatenbank des IFA, abgerufen am 05.09.2017.

- [Ges2017d] Eintrag zu NH_4NO_3 CAS-Nr. 6484-52-2 in der GESTIS-Stoffdatenbank des IFA, abgerufen am 05.09.2017.
- [Gil1972] G. R. Gillespie, Engelhard Minerals & Chemicals Co., US000003660024A, **1972**.
- [Gla1978] J. L. Gland, V. N. Korchak, *J. Catal.*, **1978**, 53, 9-23.
- [Gla1978a] J. L. Gland, V. N. Korchak, *Surf. Sci.*, **1978**, 75, 733-750.
- [Gla1978b] J. L. Gland, *Surf. Sci.*, **1978**, 71, 327-350.
- [Gla1980] J. L. Gland, G. C. Woodard, V. N. Korchak, *J. Catal.*, **1980**, 61, 543-546.
- [Gla1980a] J. L. Gland, B. A. Sexton, G. B. Fisher, *Surf. Sci.*, **1980**, 95, 587-602.
- [Gla1980b] J. L. Gland, *Surf. Sci.*, **1980**, 93, 487-514.
- [Gla1980c] J. L. Gland, B. A. Sexton, *Surf. Sci.*, **1980**, 94, 355-368.
- [Gla1981] J. L. Gland, E. B. Kollin, *Surf. Sci.*, **1981**, 104, 478-490.
- [Gla1981a] J. L. Gland, B. A. Sexton, *J. Catal.*, **1981**, 68, 286-290.
- [Gla1982] J. L. Gland, G. B. Fisher, E. B. Kollin, *J. Catal.*, **1982**, 77, 263-278.
- [Gou1986] K. G. Gough, B. L. Wibberley, *Platinum Metals Rev.*, **1986**, 30(4), 168-173.
- [Gor1981] R. J. Gorte, L. D. Schmidt, J. L. Gland, *Surf. Sci.*, **1981**, 109, 367-380.
- [Gor1981a] R. J. Gorte, J. L. Gland, *Surf. Sci.*, **1981**, 102, 348-358.
- [Gor2005] M. Gorywoda, U. Jantsch, M. Kraus, J. Lund, EP1586365A2, **2005**.
- [Hab1928] F. Haber, *Angew. Chem.*, **1928**, 41, 891-897.
- [Han2005] L. Hannevold, O. Nilsen, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, *Appl. Catal. A: General*, **2005**, 284, 163-176.
- [Has1985] D. Hasenberg, L. D. Schmidt, *J. Catal.*, **1985**, 91, 116-131.
- [Has1986] D. Hasenberg, L. D. Schmidt, *J. Catal.*, **1986**, 97, 156-168.
- [Has1987] D. Hasenberg, L. D. Schmidt, *J. Catal.*, **1987**, 104, 441-453.
- [Heb2016] K. L. Hebisch, *Bachelor-Thesis*, TU Darmstadt, **2016**.
- [Hec1982] R. M. Heck, J. C. Bonacci, W. R. Hatfield, T. H. Hsiung, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1982**, 21, 73-79.
- [Her1965] A. Hermann, *Physik Journal*, **1965**, 21, 168-171.
- [Her2001] Hereaus GmbH & Co. KG, WO01/87771A1, **2001**.
- [Hes1992] J. Hess, J. Phillips, *J. Catal.*, **1992**, 136, 149-160.
- [Hey2013] T. Heydt, *Master-Thesis*, TU Darmstadt, **2013**.
- [Hic1991] D. A. Hickman, L. D. Schmidt, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30, 50-55.
- [Hoh1980] W. Hohmann, F. Sperner, DE002829035A, **1980**.
- [Hof1972] P. J. Hoftyzer, F. J. G. Kwanten, *Gas Purification Process for Air Pollution Control*, Butterworths, London, **1972**.
- [Hol1967] H. Holzmann, *Chem. Ing. Tech.*, **1967**, 39(2), 89-95.
- [Hor1991] B. Horner, *Platinum Metals Rev.*, **1991**, 35(2), 58-64.
- [Hun1958] L. B. Hunt, *Platinum Metals Rev.*, **1958**, 2(4), 129-134.
- [Imb2007] R. Imbihl, A. Scheibe, Y. F. Zeng, S. Gunther, R. Kraehnert, V. A. Kondratenko, M. Baerns, W. K. Offermans, A. P. J. Jansen, R. A. van Santen, R. A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 3522-3540.
- [Isu2005] L. Isupova, E. Sutormina, N. Kulikovskaya, L. Plyasova, N. Rudina, I. Ovsyannikova, I. Zolotarskii, V. Sadykov, *Catalysis Today*, **2005**, 105(3), 429-435.
- [Jan2004] W. Jansen, *CHEMKON*, **2004**, 11(3), 155.
- [Jan2015] U. Jantsch, T. Keller, S. Vorberg, N. Staudt, DE102014226714A1, **2015**.
- [Joh1981] Johnson Matthey & Co. Ltd., DE003039286A1, **1981**.

- [Joh1999] Johnson Matthey & Co. Ltd., EP0611041B1, **1999**.
- [Joh2017] Edelmetallpreisentwicklung nach Johnson Matthey Plc Precious Metals Management, <http://www.platinum.matthey.com/prices/price-charts>, abgerufen am 18.10.2017.
- [Kai1909] K. Kaiser, DE000271517A, **1909**.
- [Kap1996] F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environmental*, **1996**, 9, 25-64.
- [Kar2009] V. Karpenko, *Bull. Hist. Chem.*, **2009**, 34(2), 105-116.
- [Kee2003] R. J. Kee, M. E. Coltrin, P. Glarborg, *Chemically Reacting Flow Theory and Practice*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, U.S.A., **2003**.
- [Kli2017] M. Klingenberger, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2017**.
- [Kon2005] E. V. Kondratenko, J. Pérez-Ramirez, *Applied Catalysis A: General*, **2005**, 289, 97–103.
- [Kra2005] R. Krähnert, *Dissertation*, TU Berlin, **2005**.
- [Kra2008] R. Krähnert, M. Baerns, M. *Chem. Eng. J.*, **2008**, 137, 361-375.
- [Kuh1839] F. Kuhlmann, *Ann. Pharm.*, **1839**, 29, 272-291.
- [Lau1972] B. E. Launder, D. B. Spalding, *Lectures in Mathematical Models of Turbulence*, Academic Press, London, England. **1972**.
- [Lie1843] J. Liebig, *Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie*, Verlag Vieweg, Braunschweig, fünfte umgearbeitete und sehr vermehrte Aufl. **1843**.
- [Löf1976] D. Löffler, L. D. Schmidt, *J. Catal.*, **1976**, 41, 440-454.
- [Lyu1994] M. Lyubovsky, V. Barelko, V., *J. Catal.*, **1994**, 149, 23-35.
- [Mar1954] P. Mars, D. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.*, **1954**, 3, 41-59.
- [McC1983] A. R. McCabe, G. D. W. Smith, *Platinum Metals Rev.*, **1983**, 27(1), 19-25.
- [McC1986] A. R. McCabe, G. D. W. Smith, A. S. Pratt, *Platinum Metals Rev.*, **1986**, 30(2), 54-62.
- [Mie1995] W. Mieher, W. Ho, *Surf. Sci.*, **1995**, 322, 151-167.
- [Mit1953] A. Mittasch, *Salpetersäure aus Ammoniak*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, **1953**.
- [Mum1981] M. J. Mummey, L. D. Schmidt, *Surf. Sci.*, **1981**, 109, 29-42.
- [Mum1981a] M. J. Mummey, L. D. Schmidt, *Surf. Sci.*, **1981**, 109, 43-59.
- [Nil2001] O. Nilsen, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 207, 43-54.
- [Nir2002] Ø. Nirisen, K. Schöffel, D. Waller, D. Øvrebø, WO0202230, **2002**.
- [Nos2003] A. Noskov, I. Zolotarskii, S. Pokrovskaya, V. Korotkikh, E. Slavinskaya, V. Mokrinskii, V. Kashkin, *Chem. Eng. J.*, **2003**, 91(2), 235–242.
- [Nov2005] G. Novell-Leruth, A. Valcárcel, A. Clotet, J. M. Ricart, J. Pérez-Ramirez, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 18061-18069.
- [Nov2008] G. Novell-Leruth, J. M. Ricart, J. Pérez-Ramirez, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 13554-13562.
- [NRC2010] NRC, *Advancing the Science of Climate Change*, National Research Council, The National Academies Press, Washington DC USA, **2010**.
- [Nut1968] C. W. Nutt, S. Kapur, *Nature*, **1968**, 220, 697-698.
- [Nut1969] C. W. Nutt, S. Kapur, *Nature*, **1969**, 224, 169.
- [Olb1985] J. Olbregts, *Int. J. Chem. Kinet.*, **1985**, 17, 835-848.
- [Off2006] W. K. Offermans, A. P. J. Jansen, R. A. van Santen, *Surf. Sci.*, **2006**, 600, 1714-1734
- [Off2007] W. K. Offermans, A. P. J. Jansen, R. A. van Santen, G. Novell-Leruth, J. M Ricart, J. Pérez-Ramirez, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 17551-17557.
- [Ost1902] W. Ostwald, GB190200698, **1902**.
- [Par1919] C. L. Parsons, *Ind. Eng. Chem.*, **1919**, 11, 541-552.

- [Pat2015] B. S. Patil, Q. Wang, V. Hessel, J. Lang, J., *Catalysis Today*, **2015**, 256, 49-66.
- [Pat2016] B. S. Patil, J. Rovira Palau, V. Hessel, J. Lang, Q. Wang, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **2016**, 36, 241-257.
- [Pat2017] B. S. Patil, F. J. J. Peeters, G. J. van Rooij, J. A. Medrano, F. Gallucci, J. Lang, Q. Wang, V. Hessel, *AIChE Journal*, **2017**, bisher nur online verfügbar.
- [Per2001] J. Pérez-Ramirez, F. Kapteijn, G. Mul, J. A. Moulijn, *Chem. Commun.*, **2001**, 693-694.
- [Per2003] J. Pérez-Ramirez, F. Kapteijn, K. Schöffel, J. A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2003**, 44, 117-151.
- [Per2004] J. Pérez-Ramirez, E. V. Kondratenko, *Chem. Commun.*, **2004**, 376-377.
- [Per2004a] J. Pérez-Ramirez, E. V. Kondratenko, V. A. Kondratenko, M. Baerns, *J. Catal.*, **2004**, 227, 90-100.
- [Per2005] J. Pérez-Ramirez, E. V. Kondratenko, V. A. Kondratenko, M. Baerns, *J. Catal.*, **2005**, 229, 303-313.
- [Per2005a] J. Pérez-Ramirez, B. Vigeland, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 1112-1115.
- [Per2007] J. Pérez-Ramirez, E. V. Kondratenko, *J. Catal.*, **2007**, 250, 240-246.
- [Per2009] J. Pérez-Ramirez, E. V. Kondratenko, G. Novell-Leruth, J. M. Ricart, *J. Catal.*, **2009**, 261, 217-223.
- [Pet2000] J. Petryk, E. Kolakowska, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2000**, 24, 121-128.
- [Pig1974] T. Pignet, L. D. Schmidt, *Chem. Eng. Sci.*, **1974**, 29, 1123-1131.
- [Pig1975] T. Pignet, L. D. Schmidt, *J. Catal.*, **1975**, 40, 212-225.
- [Pin2016] L. G. Pinaeva, I. P. Prosvirin, L. S. Dovlitova, I. G. Danilova, E. M. Sadovskaya, L. A. Isupova, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6, 2150-2161.
- [Pri2015] G. Prieto, F. Schüth, *J. Catal.*, **2015**, 328, 59-71.
- [Pur2016] J. Pura, P. Wicinski, P. Kwasniak, M. Zwolinska, H. Garbacz, J. Zdunek, Z. Laskowski, M. Gieriej, *Applied Surface Science*, **2016**, 388, 670-677.
- [Ras1927] F. Raschig, *Angew. Chem.*, **1927**, 40, 1183-1185.
- [Ras1928] F. Raschig, *Angew. Chem.*, **1928**, 41, 207.
- [Raf2012] M. Rafti, J. L. Vicente, A. Albesa, A. Scheibe, R. Imbihl, *Surf. Sci.*, **2012**, 606, 12-20.
- [Reb2001] E. Rebrov, M. de Croon, J. Schouten, *Catalysis Today*, **2001**, 69, 183-192.
- [Reb2002] E. Rebrov, M. de Croon, J. Schouten, *Chem, Eng. J.*, **2002**, 90, 61-76.
- [Reb2003] E. Rebrov, M. de Croon, J. Schouten, *Chem. Eng. Res. Des.*, **2003**, 81, 744-752.
- [Reb2003a] E. Rebrov, S. Duinkerke, M. de Croon, J. Schouten, *Chem. Eng. J.*, **2003**, 93, 201-216.
- [Sad2000] V. Sadykov, L. Isupova, I. Zolotarskii, L. Bobrova, A. Noskov, V. Parmon, E. Brushtein, T. Telyatnikova, V. Chernyshev, V. Lunin, *Applied Catalysis A: General*, **2000**, 204, 59-87.
- [Sch1861] C. F. Schönbein, *J. prakt. Chem.*, **1861**, 84(1), 193-231.
- [Sch1998] K. Schmidt-Szalowski, K. Krawczyk, J. Petryk, *Applied Catalysis A: General*, **1998**, 175, 147-157.
- [Sch1999] V. Schumacher, G. Bürger, T. Fetzner, M. Baier, M. Hesse, WO9955621, **1999**.
- [Sch2001] M. Schwefer, R. Maurer, T. Turek, M. Kögel, DE10001541B4, **2001**.
- [Sch2003] A. Scheibe, *Dissertation*, Universität Hannover, Hannover, Germany, **2003**.
- [Sch2003a] A. Scheibe, S. Günther, R. Imbihl, *Catal. Lett.*, **2003**, 86, 33-37.
- [Sch2005] A. Scheibe, M. Hinz, R. Imbihl, *Surf. Sci.*, **2005**, 576, 131-144.
- [Sch2005a] A. Scheibe, U. Lins, R. Imbihl, *Surf. Sci.*, **2005**, 577, 1-14.
- [Sch2013] J. Schäffer, V. A. Kondratenko, N. Steinfeldt, M. Sebek, E. V. Kondratenko, *J. Catal.*, **2013**, 301, 210-216.

-
- [Sch2017] M. Schöpp, *Master-Thesis*, TU Darmstadt, **2017**.
- [Sha1975] M. A. Shah, D. Roberts, *Adv. Chem. Ser.*, **1975**, 133, 259-270.
- [Smi1988] G. Smith, *Platinum Metals Rev.*, **1988**, 32(2), 84-90.
- [Sob2003] D. P. Sobczyk, A. M. de Jong, E. J. M. Hensen, R. A. van Santen, *J. Catal.*, **2003**, 219, 156-166.
- [Sob2004] D. P. Sobczyk, J van Grondelle, P. C. Thüne, I. E. Kieft, A. M. de Jong, R. A. van Santen, *J. Catal.*, **2004**, 225, 466-478.
- [Sol2007] Solomon, S., D. Qin, M. Manning, R.B. Alley, T. Berntsen, N.L. Bindoff, Z. Chen, A. Chidthaisong, J.M. Gregory, G.C. Hegerl, M. Heimann, B. Hewitson, B.J. Hoskins, F. Joos, J. Jouzel, V. Kattsov, U. Lohmann, T. Matsuno, M. Molina, N. Nicholls, J. Overpeck, G. Raga, V. Ramaswamy, J. Ren, M. Rusticucci, R. Somerville, T.F. Stocker, P. Whetton, R.A. Wood, D. Wratt, Technical Summary, In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, **2007**.
- [Sta1972] C. M. Stander, African Explosives and Chemical Industries Ltd., US000003657156A, **1915**.
- [Tak1983] C. G. Takoudis, L. D. Schmidt, *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87, 958-963.
- [Thi2000] M. Thiemann, E. Scheibler, K. W. Wiegand, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Online-Version, **2000**.
- [Thy2017] ThyssenKrupp Industrial Solutions, *Nitric acid – a true all-rounder*, <https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/de/produkte-und-services/duengemittelanlagen/nitrate-plants/nitric-acid-plants/>, Firmenbroschüre online abgerufen am 21.02.2017.
- [Thy2017a] ThyssenKrupp Industrial Solutions, *EnviNOx – An environmental star*, <https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/de/produkte-und-services/duengemittelanlagen/nitrate-plants/envinox/>, Firmenbroschüre online abgerufen am 24.10.2017.
- [Tra2007] X. Traversac, *Ph.D.-Thesis*, University of Sydney, Australien, **2007**.
- [Tru2009] B. Trumic, D. Stankovic, V. Trujic, *Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy*, **2009**, 45, 79-87.
- [UBA2017] Umweltbundesamt Deutschland, *Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen seit 1990, Emissionsentwicklung 1990 bis 2015 (Stand 02/2017)*, http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/384/bilder/dateien/3_tab_emi-ausgew-thg-kat_2017-03-20_0.pdf, online abgerufen am 18.10.2017.
- [UBA2017a] Umweltbundesamt Deutschland, <http://www.umweltbundesamt.de/daten/klimawandel/atmosphaerische-treibhausgas-konzentrationen>, Schauinsland & Zugspitze Daten des Umweltbundesamtes und Welttrend Daten der World Meteorological Organization online abgerufen am 18.10.2017.
- [Umi2009] M. Schleth, Beitrag von Umicore AG & Co.KG Platinum Engineered Materials zur ANNA 2009 in Little Rock, <http://pem.umicore.com/storage/pem/publicationpem-anna-2009.pdf>, online abgerufen am 05.01.2017.
-

-
- [Umi2017] Umicore AG & Co.KG Platinum Engineered Materials, *MPAC - ...the next generation of gauzes*, <http://pem.umicore.com/storage/pem/mpac-broschuere-doppelseiten-lr.pdf>, Firmenbroschüre online abgerufen am 24.10.2017.
- [Ver2014] N. Vernikovskaya, L. Pinaeva, L. Isupova, *Chem. Eng. J.*, **2014**, 238, 140-147.
- [Wan2014] C.-C. Wang, J.-Y. Wu, T. L. M. Pham, J.-C. Jiang, *ACS Catal.*, **2014**, 4, 639-648.
- [War2013] M. Warner, *Ph.D.-Thesis*, University of Sydney, Australien, **2013**.
- [War2015] M. Warner, B. S. Haynes, *Proceedings of the Combustion Institute*, **2015**, 35, 2215-2222.
- [Wal1988] N. Waletzko, L. D. Schmidt, L. D., *AIChE J.*, **1988**, 34, 1146-1156.
- [Wis2018] A. Wiser, interne Kommunikation aus *Dissertation in Arbeit*, TU Darmstadt, **2018**.
- [Wu1985] N. L. Wu, J. Phillips, *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 591-600.
- [Wu1988] N. L. Wu, J. Phillips, *J. Catal.*, **1988**, 113, 129-143.
- [Wu1989] Y. Wu, T. Yu, B. Dou, C. Wang, X. Xie, Z. Yu, S. Fan, Z. Fan, L. Wang, *J. Catal.*, **1989**, 120, 88-107.
- [Yaw2009] C. L. Yaws, *Transport properties of chemicals and hydrocarbons*, Elsevier Inc., Oxford, U.K., **2009**.
- [Yu1992] Z. Yu, L. Gao, S. Yuan, Y. Wu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1992**, 88, 3245-3249.
- [Yua1999] N. Yuantao, Y. Zhengfen, *Platinum Metals Rev.*, **1999**, 43(2), 62-69.
- [Zab2008] E. C. Zabetta, M. Hupa, *Combust. Flame*, **2008**, 152, 14-27.
- [Zak2011] I. I. Zakharov, B. F. Minaev, *Theor. Exp. Chem.*, **2011**, 47(2), 93-100.

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1:	Heutige Prozessvarianten des Ostwald-Verfahrens und Druckbereiche nach [Thi2000].	10
Tabelle 3.2:	Energie-, Rohstoff- und Katalysatorverbrauch typischer Anlagen zur Produktion von schwacher Salpetersäure ($< 68,4 \text{ \% (g g}^{-1}) \text{ HNO}_3$) nach [Eur2007].	15
Tabelle 3.3:	Prozessparameter heutiger Ammoniakbrenner im Ostwald-Verfahren nach [Eur2007].	22
Tabelle 3.4:	Mechanistisches Modell für die Pt-katalysierte Ammoniakoxidation nach Rebrov et. al. [Reb2003].	39
Tabelle 3.5:	Mechanistisches Modell für die Pt-katalysierte Ammoniakoxidation nach Scheibe et. al. [Sch2005, Sch2005a].	40
Tabelle 3.6:	Mechanistisches Modell für die Pt-katalysierte Ammoniakoxidation nach Krähnert et. al. [Kra2005, Kra2008].	41
Tabelle 3.7:	Mechanistisches Modell für die Pt-katalysierte Ammoniakoxidation nach Traversac [Tra2007].	43
Tabelle 4.1:	Prozessparameter der ursprünglichen Versuchsanlage nach [Hey2013].	58
Tabelle 4.2:	Prozessparameter der Versuchsanlage im Rahmen dieser Arbeit.	59
Tabelle 4.3:	In dieser Arbeit verwendete Gase, Reinheiten und Lieferanten. Anteile sind in (L L^{-1}) angegeben.	63
Tabelle 4.4:	Parameter des GAM 400 QMS.	73
Tabelle 4.5:	In dieser Arbeit verwendete Netzkatalysatoren der Fa. <i>Umicore</i>	81
Tabelle 4.6:	Daten der verwendeten Modellkatalysatoren.	83
Tabelle 4.7:	Versuche und zugehörige Versuchsparemeter in Ausbaustufe 1.	85
Tabelle 4.8:	Versuche und zugehörige Versuchsparemeter in Ausbaustufe 2.	87
Tabelle 4.9:	Versuche und zugehörige Versuchsparemeter in Ausbaustufe 3.	88
Tabelle 4.10:	Versuche und zugehörige Versuchsparemeter in Ausbaustufe 4.	89
Tabelle 4.11:	Standardversuchsparemeter der Versuchsanlage. Messstellen beziehen sich auf Fließbild in Abb. 4.25.	91
Tabelle 4.12:	Zur Berechnung der Elementbilanzen bei FTIR-Messungen genutzte Zusammensetzung der Luft.	93
Tabelle 4.13:	Banden- und Konzentrationsbereiche der Komponenten in der FTIR-Analytik.	94
Tabelle 4.14:	Quantifizierte Komponenten und zugehörige m/z -Verhältnisse in der QMS-Analytik. In Rot sind die zur Berechnung der jeweiligen Komponente genutzten m/z -Verhältnisse gezeigt.	96
Tabelle 5.1:	In der CFD-Simulation implementiertes kinetisches Modell nach Krähnert et. al. [Kra2005, Kra2008].	102
Tabelle 5.2:	Randbedingungen der einzelnen Komponenten in der CFD-Simulation.	104
Tabelle 5.3:	Randbedingungen am <i>Inlet</i> der CFD-Simulation.	105
Tabelle 5.4:	Initialwerte für die CFD-Simulationen.	106
Tabelle 5.5:	Zahl der Elemente und Knoten für die Netzmodelle in der CFD-Simulation für den 10 und den 30 mm Reaktor.	109

Tabelle 5.6:	Zahl der Elemente und Knoten für die Vollkatalysatoren in der CFD-Simulation für den 30 mm Reaktor.	110
Tabelle 6.1:	Fixe und variierte Parameter der Ausbaustufe 1.	112
Tabelle 6.2:	Einfluss der Manteltemperatur T_{Mantel} auf verschiedene Reaktionsparameter nach 4 h Reaktionszeit.	114
Tabelle 6.3:	Einfluss der Feedgastemperatur T_{Feed} auf verschiedene Reaktionsparameter nach 4 h Reaktionszeit.	115
Tabelle 6.4:	Fixe und variierte Parameter der Ausbaustufe 2.	117
Tabelle 6.5:	Einfluss von Katalysatorgeometrie und -zusammensetzung auf verschiedene Reaktionsparameter nach 4 h Reaktionszeit.	119
Tabelle 6.6:	Vergleich der Selektivitäten von drei Netztypen nach 4 h Reaktionszeit im 30 mm Laborreaktor mit Daten einer industriellen Mitteldruckanlage nach „Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids and Fertilisers“ der Europäischen Union [Eur2007].	123
Tabelle 6.7:	Fixe und variierte Parameter der Ausbaustufe 3.	124
Tabelle 6.8:	Vergleich der Selektivitäten und des Ammoniak-Umsatzes eines neuen und eines wiederverwendeten Netzpakets.	126
Tabelle 6.9:	Vergleich der Selektivitäten und des Ammoniak-Umsatzes von verschiedenen Versuchen mit jeweils einem neuen Netzpaket.	127
Tabelle 6.10:	Fixe und variierte Parameter der Ausbaustufe 4.	130
Tabelle 6.11:	Einfluss des Drucks p auf verschiedene Reaktionsparameter nach 4 h Reaktionszeit.	132
Tabelle 6.12:	Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit u auf verschiedene Reaktionsparameter nach 4 h Reaktionszeit.	133
Tabelle 6.13:	Einfluss des Ammoniak-Volumenanteils im Feed φ_{NH_3} auf verschiedene Reaktionsparameter nach 4 h Reaktionszeit.	134
Tabelle 6.14:	Einfluss der Feedgastemperatur T_{Feed} auf verschiedene Reaktionsparameter nach 4 h Reaktionszeit.	136
Tabelle 6.15:	Einfluss der Manteltemperatur T_{Mantel} auf verschiedene Reaktionsparameter nach 4 h Reaktionszeit.	137
Tabelle 6.16:	Einfluss der Netzzahl N_{Netze} auf verschiedene Reaktionsparameter nach 4 h Reaktionszeit.	139
Tabelle 6.17:	Einfluss des Drahtdurchmessers d_{Draht} auf verschiedene Reaktionsparameter nach 4 h Reaktionszeit.	140
Tabelle 6.18:	Katalysatorparameter (β : Flächengewicht, ε : Porosität, A_{Kat} : Katalysatoroberfläche je Netzoberfläche) der drei verglichenen Webnetze mit 60, 76 und 85 μm Drahtdurchmesser.	141
Tabelle 6.19:	Selektivitäten und Ammoniak-Umsatz in Abhängigkeit der Versuchszeit von wiederverwendeten Netzen mit unterschiedlichen Medien beim An- und Abfahren.	142
Tabelle 6.20:	Vergleich der Analytikmethoden FTIR und QMS.	149
Tabelle 6.21:	Ergebnisse der CFD-Simulation für Ein-Netz-Modelle im 10 und 30 mm Reaktor.	155

Tabelle 6.22:	Ergebnisse der CFD-Simulation für Ein-Netz-Modelle bei Variation von T_{Mantel} im 10 und 30 mm Reaktor.....	159
Tabelle 6.23:	Ergebnisse der CFD-Simulation für Ein-Netz-Modelle bei Variation von T_{Feed} im 10 mm Reaktor.	161
Tabelle 6.24:	Ergebnisse der CFD-Simulation für Ein-Netz-Modelle bei Variation von u im 10 mm Reaktor.	163
Tabelle 6.25:	Ergebnisse der CFD-Simulation für Netzpaketmodelle im 10 und 30 mm Reaktor.	169
Tabelle 6.26:	Vergleich der Ergebnisse aus CFD-Simulation und Experiment für den 10 mm Reaktor.	171
Tabelle 6.27:	Vergleich der Ergebnisse aus CFD-Simulation und Experiment für den 30 mm Reaktor.	172
Tabelle 6.28:	Experimentelle Ergebnisse nach 4 h Reaktionszeit für die Vollkatalysatoren.	182
Tabelle 6.29:	Ergebnisse der CFD-Simulation für die Vollkatalysatoren.	183
Tabelle 6.30:	Katalysatoreigenschaften der drei Modellkatalysatoren.	183
Tabelle 9.1:	Daten der verwendeten Massendurchflussregler (MFC) in der ersten Ausbaustufe.	195
Tabelle 9.2:	Daten der verwendeten Massendurchflussregler (MFC) in der letzten Ausbaustufe.	196
Tabelle 9.3:	Übersicht aller Versuche in dieser Arbeit mit ihren Parametern.	197
Tabelle 9.4:	Verwendete Stoffdaten in der CFD-Simulation: M , $\Delta_R H^{298,15\text{ K}}$ und $\Delta_R S^{298,15\text{ K}}$	206
Tabelle 9.5:	Verwendete Stoffdaten in der CFD-Simulation: Feststoffe.....	206
Tabelle 9.6:	Verwendete Stoffdaten in der CFD-Simulation: Polynomkoeffizienten für c_p	206
Tabelle 9.7:	Verwendete Stoffdaten in der CFD-Simulation: Polynomkoeffizienten für η	207
Tabelle 9.8:	Verwendete Stoffdaten in der CFD-Simulation: Polynomkoeffizienten für λ	208
Tabelle 9.9:	Verwendete Stoffdaten in der CFD-Simulation: Polynomkoeffizienten für $D_{i,j}$	209
Tabelle 9.10:	Zur Berechnung von $T_{Adiabatisch, berechnet}$ angenommene Zusammensetzung der Luft.	210
Tabelle 9.11:	Beispielzusammensetzung am Eingang zur Berechnung von $T_{Adiabatisch, berechnet}$	211
Tabelle 9.12:	Beispielzusammensetzung am Ausgang ($X = 100\%$) zur Berechnung von $T_{Adiabatisch, berechnet}$	211
Tabelle 9.13:	Beispielzusammensetzung (Massen) am Ein- und Ausgang ($X = 100\%$) zur Berechnung von $T_{Adiabatisch, berechnet}$	212
Tabelle 9.14:	Berechnete c_p der Einzelkomponenten für 180 °C und 900 °C zur Berechnung von $T_{Adiabatisch, berechnet}$	212
Tabelle 9.15:	Berechnete c_p der Einzelkomponenten für 180 °C und 900 °C zur Berechnung von $T_{Adiabatisch, berechnet}$	212
Tabelle 9.16:	Rohdaten aus den CFD-Simulationen.	226

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1:	Produktbaum ausgehend von Salpetersäure nach [Thy2017].....	9
Abbildung 3.2:	Schematisches Blockfließbild der drei Verfahrensschritte des Ostwald-Verfahrens modifiziert nach [Thi2000].....	10
Abbildung 3.3:	Nicht-stöchiometrisches Reaktionsschema der reaktiven Absorption von NO _x in Wasser nach [Hof1972] aus [Thi2000].....	12
Abbildung 3.4:	Vereinfachtes Fließbild einer Mittedruck-Mono-pressure-Anlage zur Herstellung von Salpetersäure (< 68,4 % (g g ⁻¹) HNO ₃) nach dem Ostwaldverfahren. Nach [Thi2000].....	13
Abbildung 3.5:	Vereinfachtes Fließbild einer Mittedruck/Hochdruck-Dual-pressure-Anlage zur Herstellung von Salpetersäure (< 68,4 % (g g ⁻¹) HNO ₃) nach dem Ostwaldverfahren. Nach [Thi2000].	14
Abbildung 3.6:	Vereinfachtes Fließbild einer Anlage zur Herstellung von hochkonzentrierter Salpetersäure (> 68,4 % (g g ⁻¹) HNO ₃) nach dem Ostwaldverfahren. Nach [Thi2000].....	16
Abbildung 3.7:	Preisentwicklung der Edelmetalle Pt, Pd und Rh seit 1992 (bzw. seit dem 01.10.2005 für Rh) nach [Joh2017].	19
Abbildung 3.8:	REM-Aufnahmen eines Web- (a) und eines Stricknetzes (b) für die Pt-katalysierte Ammoniakoxidation.....	21
Abbildung 3.9:	Schematischer Aufbau eines Ammoniakbrenners mit seinen Hauptbestandteilen. Modifiziert nach [Thi2000].	23
Abbildung 3.10:	Konzentration von N ₂ O in der Atmosphäre an verschiedenen Messstellen von 1994 bis 2016 [UBA2017a].	24
Abbildung 3.11:	Emissionsmengen (t a ⁻¹) an N ₂ O von 1990 bis 2015 nach Verursachern [UBA2017].	25
Abbildung 3.12:	Vereinfachtes Fließbild einer Mittedruck/Hochdruck-Dual-pressure-Anlage zur Herstellung von Salpetersäure (< 68,4 % (g g ⁻¹) HNO ₃) nach dem Ostwaldverfahren mit möglichen Ansatzpunkten zur N ₂ O-Reduktion im Prozess. Nach [Thi2000, Per2003].....	26
Abbildung 3.13:	Vereinfachtes Fließbild des <i>EnvINOx</i> -Verfahrens der Fa. <i>Thyssenkrupp Industrial Solutions</i> nach [Thy2017a].....	30
Abbildung 3.14:	Mechanistischer Vorschlag nach Rebrov et al. [Reb2002, Reb2003a]. Gestrichelter Pfeil steht für zusammengefasste Reaktionsschritte.	39
Abbildung 3.15:	Mechanistischer Vorschlag nach Scheibe et al. [Sch2005, Sch2005a]. Gestrichelter Pfeil steht für zusammengefasste Reaktionsschritte.	40
Abbildung 3.16:	Mechanistischer Vorschlag nach Krähnert et al. [Kra2005, Kra2008]. Gestrichelter Pfeil steht für zusammengefasste Reaktionsschritte.	42
Abbildung 3.17:	Mechanistischer Vorschlag nach Traversac [Tra2007].....	44
Abbildung 3.18:	a) REM-Aufnahme eines Webnetzes aus 90 % Pt / 10 % Rh (g g ⁻¹) nach 5 h Reaktionszeit im 10 mm Laborreaktor. b) Schematisches Bild einer <i>Cauliflower</i> -Struktur.....	46
Abbildung 3.19:	Allgemeines Darstellungsschema der Beispielanlagen zum Vergleich der Parameter Druck, Reaktor, Feed, Analytik und Katalysatoren.....	49
Abbildung 3.20:	Schema des Analytiksystems der Versuchsanlage von <i>Engelhard Minerals & Chemicals Co.</i> aus 1982 [Hec1982].	50

Abbildung 3.21:	Allgemeine Darstellung der Anlagenparameter von Heck et al. Teststand nach [Hec1982].	51
Abbildung 3.22:	Allgemeine Darstellung der Anlagenparameter von Gough et al. Teststand nach [Gou1986].	52
Abbildung 3.23:	Schematischer Aufbau des Mikrostruktureaktors im Querschnitt nach Krähnert, TU-Berlin [Kra2005].	53
Abbildung 3.24:	Allgemeine Darstellung der Anlagenparameter von Krähnerts Teststand nach [Kra2005].	53
Abbildung 3.25:	Schema des Reaktors der Versuchsanlage nach Traversac von der University of Sydney, Australien [Tra2007].	54
Abbildung 3.26:	Allgemeine Darstellung der Anlagenparameter von Traversacs Teststand nach [Tra2007].	55
Abbildung 3.27:	Schema des Reaktors der Versuchsanlage nach Warner an der University of Sydney, Australien [War2013].	56
Abbildung 3.28:	Allgemeine Darstellung der Anlagenparameter von Warners Teststand nach [War2013].	57
Abbildung 4.1:	Schematisches Blockfließbild der Versuchsanlage modifiziert nach [Hey2013].	60
Abbildung 4.2:	Bild der drei Anlagenmodule in der letzten Ausbaustufe.	61
Abbildung 4.3:	Gasversorgungsmodul in der letzten Ausbaustufe von vorne und seitlich mit Gasversorgungstableau.	62
Abbildung 4.4:	Reaktormodul in der letzten Ausbaustufe mit Eduktvorheizung, 30 mm Reaktor mit integriertem Produktkühler, Druckregelung und Schalttableau.	64
Abbildung 4.5:	Innenteile (Katalysatorhülse und Fixierungsrohre) des 10 mm Reaktors aus [Hey2013].	66
Abbildung 4.6:	Skizze der Reaktorinnenrohre des 10 mm Reaktors aus [Hey2013]. Alle Angaben in mm.	66
Abbildung 4.7:	Skizze des zusammengebauten 10 mm Reaktors modifiziert nach [Hey2013]. Alle Angaben in mm.	66
Abbildung 4.8:	Zusammengebauter 10 mm Reaktor aus [Hey2013].	67
Abbildung 4.9:	Reaktorhalterung des 10 mm Reaktors mit einem beispielhaften Rohr zur Verdeutlichung aus [Hey2013].	67
Abbildung 4.10:	Maße der Hülse zur Katalysatorfixierung im 30 mm Reaktor. Alle Maße in mm.	68
Abbildung 4.11:	Maße des Reaktoroberteils im 30 mm Reaktor. Alle Maße in mm.	69
Abbildung 4.12:	Maße des Reaktorunterteils im 30 mm Reaktor. Alle Maße in mm.	69
Abbildung 4.13:	Schematischer Zusammenbau des 30 mm Reaktors.	70
Abbildung 4.14:	Montierter 30 mm Reaktor im Reaktormodul.	71
Abbildung 4.15:	Fließbild der Abgasnachbehandlung.	76
Abbildung 4.16:	Abgasnachbehandlungsmodul.	76
Abbildung 4.17:	MSR-Steuereinheit der Versuchsanlage.	77
Abbildung 4.18:	Bilder (Oben: Makroskopisch Unten: REM-Aufnahme) eines gewebten (links) und eines gestrickten (rechts) Katalysatornetzes.	81

Abbildung 4.19:	Skizzen der drei Edelmetallvollkatalysatoren als Modellkatalysatoren. Alle Maße in mm	83
Abbildung 4.20:	Bilder der drei Edelmetallvollkatalysatoren (a) 7 x 8 mm b) 9 x 6 mm c) 25 x 2 mm) als Modellkatalysatoren.....	84
Abbildung 4.21:	Fließbild der Ausbaustufe 1 der Versuchsanlage zur Ammoniakoxidation. Modifiziert nach [Hey2013].	85
Abbildung 4.22:	Fließbild der Ausbaustufe 2 der Versuchsanlage zur Ammoniakoxidation.	86
Abbildung 4.23:	Fließbild der Ausbaustufe 3 der Versuchsanlage zur Ammoniakoxidation.	87
Abbildung 4.24:	Fließbild der Ausbaustufe 4 der Versuchsanlage zur Ammoniakoxidation nach [Sch2017].	89
Abbildung 5.1:	Allgemeines Reaktormodell der CFD-Simulation mit allen definierten Komponenten für die Randbedingungen der Simulationen.	103
Abbildung 5.2:	Geometrie einer Masche in der CFD-Simulation eines Webnetz-katalysators mit einer Maschendichte von 1024 cm^{-2}	107
Abbildung 5.3:	Einzelnetzmodelle des 10 mm (li.) und des 30 mm Reaktors (re.) für die CFD-Simulation.....	107
Abbildung 5.4:	Netzpaketmodelle des 10 mm (unten) und des 30 mm Reaktors (oben) für die CFD-Simulation. A) Row B) All45.....	108
Abbildung 5.5:	Vollkatalysatormodelle des 30 mm Reaktors für die CFD-Simulation. A) 7x8 mm B) 9x6 mm C) 25x2 mm	109
Abbildung 6.1:	Schema der Anlagenkonfiguration in Ausbaustufe 1.	111
Abbildung 6.2:	Beispielhafter Verlauf eines Versuchs der Ausbaustufe 1 anhand von Versuch A1-4. Links: Temperatur vor und nach dem Katalysatorpaket. Rechts: Gemessene Verläufe der Volumenanteile.	113
Abbildung 6.3:	Einfluss der Manteltemperatur T_{Mantel} auf die Temperatur nach dem Katalysatorpaket (links) und den NH_3 -Umsatz bzw. die Selektivitäten (rechts) jeweils nach 4 h Reaktionszeit.	114
Abbildung 6.4:	Einfluss der der Feedgastemperatur T_{Feed} auf die Temperatur nach dem Katalysatorpaket (links) und den NH_3 -Umsatz bzw. die Selektivitäten (rechts) jeweils nach 4 h Reaktionszeit.	115
Abbildung 6.5:	Schema der Anlagenkonfiguration in Ausbaustufe 2.	116
Abbildung 6.6:	Beispielhafter Verlauf eines Versuchs der Ausbaustufe 2 anhand von Versuch A2-1. Links: Temperatur vor und nach dem Katalysatorpaket. Rechts: Gemessene Verläufe der Volumenanteile.	118
Abbildung 6.7:	REM-Aufnahmen (Überblick) der ersten Netzlage der Netze aus den Versuchen A2-1 (a), A2-2 (b) und A2-3 (c) nach jeweils 5 h Reaktionszeit im 30 mm Reaktor.....	120
Abbildung 6.8:	REM-Aufnahmen (Detail Knoten) der ersten Netzlage der Netze aus den Versuchen A2-1 (a), A2-2 (b) und A2-3 (c) nach jeweils 5 h Reaktionszeit im 30 mm Reaktor.....	120
Abbildung 6.9:	REM-Aufnahmen (Detail Drahtoberfläche) der ersten Netzlage der Netze aus den Versuchen A2-1 (a), A2-2 (b) und A2-3 (c) nach jeweils 5 h Reaktionszeit im 30 mm Reaktor.	121

Abbildung 6.10: REM-Aufnahmen (Überblick) der vierten Netzlage der Netze aus den Versuchen A2-1 (a), A2-2 (b) und A2-3 (c) nach jeweils 5 h Reaktionszeit im 30 mm Reaktor.	121
Abbildung 6.11: REM-Aufnahmen (Detail Knoten) der vierten Netzlage der Netze aus den Versuchen A2-1 (a), A2-2 (b) und A2-3 (c) nach jeweils 5 h Reaktionszeit im 30 mm Reaktor.	121
Abbildung 6.12: REM-Aufnahmen (Detail Drahtoberfläche) der vierten Netzlage der Netze aus den Versuchen A2-1 (a), A2-2 (b) und A2-3 (c) nach jeweils 5 h Reaktionszeit im 30 mm Reaktor.....	122
Abbildung 6.13: Schema der Anlagenkonfiguration in Ausbaustufe 3.....	123
Abbildung 6.14: Beispielhafter Verlauf eines Versuchs der Ausbaustufe 3 anhand von Versuch A3-1. Links: Temperatur vor und nach dem Katalysatorpaket. Rechts: Gemessene Verläufe der Volumenanteile.....	124
Abbildung 6.15: Selektivitäten und Ammoniak-Umsatz gegen die Versuchszeit von wiederverwendeten Netzen links (■: 1. Versuch, ◆: 2. Versuch) und neuen Netzen (A3-1 (■), A3-3 (◆), A3-4 (▼; bis 5 h Versuchszeit) und A3-5 (▲)) rechts. Umsätze liegen bei nahezu 100 % und sind deshalb nicht zu erkennen.	126
Abbildung 6.16: Selektivitäten und Ammoniak-Umsatz gegen die Versuchszeit im Langzeitversuch über 15 h. Umsätze liegen bei nahezu 100 % und sind deshalb nicht zu erkennen.	128
Abbildung 6.17: Schema der Anlagenkonfiguration in Ausbaustufe 4.....	130
Abbildung 6.18: Beispielhafter Verlauf eines Versuchs der Ausbaustufe 4 anhand von Versuch A4-1. Links: Temperatur vor und nach dem Katalysatorpaket. Rechts: Gemessene Verläufe der Volumenanteile.....	131
Abbildung 6.19: Einfluss des Drucks p auf die Temperaturen nach dem Katalysatorpaket (links) und den NH_3 -Umsatz bzw. die Selektivitäten (rechts) jeweils nach 4 h Reaktionszeit.	132
Abbildung 6.20: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit u auf die Temperaturen nach dem Katalysatorpaket (links) und den NH_3 -Umsatz bzw. die Selektivitäten (rechts) jeweils nach 4 h Reaktionszeit.....	133
Abbildung 6.21: Einfluss des Ammoniak-Volumenanteils im Feed ϕ_{NH_3} auf die Temperaturen nach dem Katalysatorpaket (links) und den NH_3 -Umsatz bzw. die Selektivitäten (rechts) jeweils nach 4 h Reaktionszeit.....	134
Abbildung 6.22: Einfluss der Feedgastemperatur T_{Feed} auf die Temperaturen nach dem Katalysatorpaket (links) und den NH_3 -Umsatz bzw. die Selektivitäten (rechts) jeweils nach 4 h Reaktionszeit.....	136
Abbildung 6.23: Einfluss der Manteltemperatur T_{Mantel} auf die Temperaturen nach dem Katalysatorpaket (links) und den NH_3 -Umsatz bzw. die Selektivitäten (rechts) jeweils nach 4 h Reaktionszeit.....	137
Abbildung 6.24: Einfluss der Netzzahl N_{Netze} auf die Temperaturen nach dem Katalysatorpaket (links) und den NH_3 -Umsatz bzw. die Selektivitäten (rechts) jeweils nach 4 h Reaktionszeit.	138
Abbildung 6.25: Einfluss des Drahtdurchmessers d_{Draht} auf die Temperaturen nach dem Katalysatorpaket (links) und den NH_3 -Umsatz bzw. die Selektivitäten (rechts) jeweils nach 4 h Reaktionszeit.....	140
Abbildung 6.26: Selektivitäten und Ammoniak-Umsatz gegen die Versuchszeit von wiederverwendeten Netzen mit unterschiedlichen Medien beim An- und	

Abfahren. Links: In Luftatmosphäre. Rechts: In N ₂ -Astmosphäre. (jeweils: ■: 1. Versuch, ◆: 2. Versuch)	142
Abbildung 6.27: Probe eines vergoldeten Spiegels für FTIR-Messzellen auf den ein Tropfen konzentrierter Salpetersäure für 15 min bei Raumtemperatur eingewirkt hat.....	146
Abbildung 6.28: Elementbilanzen von N ₂ und H ₂ für den Versuch A1-4 gegen die Versuchszeit aufgetragen.	146
Abbildung 6.29: Elementbilanzen von N ₂ , H ₂ und O ₂ für den Versuch A4-1 gegen die Versuchszeit aufgetragen.	148
Abbildung 6.30: Temperaturen des Katalysatornetzes und des Fluids in einer Schnittebene für den 10 und den 30 mm Reaktor mit je einem Webnetz aus der CFD-Simulation. Links: 10 mm Reaktor. Rechts: 30 mm Reaktor. Oben: Katalysatornetze. Unten: Fluid. Strömungsrichtung: Links nach rechts.....	150
Abbildung 6.31: Links: Radiales Temperaturprofil der Katalysatornetze im 10 und im 30 mm Reaktor gegen den normierten Reaktordurchmesser. Rechts: N ₂ O-Volumenanteile direkt hinter einem Draht der Katalysatornetze im 10 und im 30 mm Reaktor gegen den normierten Reaktordurchmesser.	151
Abbildung 6.32: Schema der Wärmeübergänge im 30 mm Reaktor.....	152
Abbildung 6.33: Strömungsgeschwindigkeit des Fluids in einer Schnittebene für den 10 und den 30 mm Reaktor mit je einem Webnetz aus der CFD-Simulation. Links: 10 mm Reaktor. Rechts: 30 mm Reaktor. Strömungsrichtung: Links nach rechts.	152
Abbildung 6.34: Strömungsgeschwindigkeit des Fluids in einer Schnittebene um zwei Drähte im 30 mm Reaktor mit einem Webnetz aus der CFD-Simulation. Strömungsrichtung: Links nach rechts.	153
Abbildung 6.35: Radiale Strömungsprofile in der CFD-Simulation vor und nach einem Webnetz im 10 mm (links) bzw. 30 mm (rechts) Reaktor bei einer Manteltemperatur von 700 °C.	153
Abbildung 6.36: N ₂ O-Volumenanteile in einer Schnittebene für den 10 und den 30 mm Reaktor mit je einem Webnetz aus der CFD-Simulation. Links: 10 mm Reaktor. Rechts: 30 mm Reaktor. Strömungsrichtung: Links nach rechts.....	154
Abbildung 6.37: N ₂ O-Volumenanteil in einer Schnittebene um zwei Drähte im 30 mm Reaktor mit einem Webnetz aus der CFD-Simulation. Strömungsrichtung: Links nach rechts.	154
Abbildung 6.38: Temperatur des Katalysatornetzes bei Variation der Manteltemperatur für den 10 und den 30 mm Reaktor mit je einem Webnetz aus der CFD-Simulation. Links: 10 mm Reaktor. Rechts: 30 mm Reaktor. Von oben nach unten: $T_{Mantel} = 180, 500, 600, 700$ °C.....	156
Abbildung 6.39: Variation der Manteltemperatur T_{Mantel} in der CFD-Simulation des 10 mm Reaktors. Links: Radiales Temperaturprofil des Katalysatornetzes gegen den normierten Reaktordurchmesser. Rechts: N ₂ O-Volumenanteile direkt hinter einem Draht des Katalysatornetzes gegen den normierten Reaktordurchmesser. ...	157
Abbildung 6.40: Variation der Manteltemperatur T_{Mantel} in der CFD-Simulation des 30 mm Reaktors. Links: Radiales Temperaturprofil des Katalysatornetzes gegen den normierten Reaktordurchmesser. Rechts: N ₂ O-Volumenanteile direkt hinter einem Draht des Katalysatornetzes gegen den normierten Reaktordurchmesser. ...	157
Abbildung 6.41: Einfluss der Manteltemperatur T_{Mantel} auf den NH ₃ -Umsatz bzw. die Selektivitäten in der CFD-Simulation von einem Webnetz im 10 mm (links) bzw. 30 mm (rechts) Reaktor.....	158

Abbildung 6.42:	Temperatur des Katalysatornetzes bei Variation der Feedgastemperatur aus der CFD-Simulation eines Netzes im 10 mm Reaktor. Oben links: $T_{Feed} = 150\text{ °C}$. Oben rechts: $T_{Feed} = 250\text{ °C}$. Unten Mitte: $T_{Feed} = 350\text{ °C}$.	159
Abbildung 6.43:	Variation der Feedgastemperatur T_{Feed} in der CFD-Simulation des 10 mm Reaktors. Links: Radiales Temperaturprofil des Katalysatornetzes gegen den normierten Reaktordurchmesser. Rechts: N_2O -Volumenanteile direkt hinter einem Draht des Katalysatornetzes gegen den normierten Reaktordurchmesser.	160
Abbildung 6.44:	Einfluss der Feedgastemperatur T_{Feed} auf den NH_3 -Umsatz bzw. die Selektivitäten in der CFD-Simulation von einem Webnetz im 10 mm Reaktor.	161
Abbildung 6.45:	Temperatur des Katalysatornetzes bei Variation der Strömungsgeschwindigkeit u aus der CFD-Simulation eines Netzes im 10 mm Reaktor. Links: $u = 7,17\text{ m s}^{-1}$. Rechts: $u = 0,69\text{ m s}^{-1}$.	161
Abbildung 6.46:	Variation der Strömungsgeschwindigkeit u in der CFD-Simulation des 10 mm Reaktors. Links: Radiales Temperaturprofil des Katalysatornetzes gegen den normierten Reaktordurchmesser. Rechts: N_2O -Volumenanteile direkt hinter einem Draht des Katalysatornetzes gegen den normierten Reaktordurchmesser.	162
Abbildung 6.47:	Strömungsprofile in der CFD-Simulation vor und nach einem Webnetz im 10 mm Reaktor bei einer Manteltemperatur von 700 °C und bei $u = 7,17\text{ m s}^{-1}$ (links) bzw. $u = 0,69\text{ m s}^{-1}$ (rechts).	163
Abbildung 6.48:	Temperatur der Katalysatornetzpakete (acht Netze) im 10 mm Reaktor aus der CFD-Simulation. Links: <i>Row</i> . Rechts: <i>All45</i> . Oben: Vorderseite. Unten: Rückseite.	164
Abbildung 6.49:	Temperatur des Fluids in einer Schnittebene für den 10 mm Reaktor mit acht Webnetzen aus der CFD-Simulation. Links: <i>Row</i> . Rechts: <i>All45</i> . Strömungsrichtung: Links nach rechts.	165
Abbildung 6.50:	Schematische Darstellung der Enden von zwei gedachten Linien durch Maschen der Netzpakete im 10 mm Reaktormodell der CFD-Simulation. Links: <i>Row</i> . Rechts: <i>All45</i> .	165
Abbildung 6.51:	Temperaturen des Fluids in zwei gedachten Linien durch eine äußere (links) und eine innere (rechts) Masche für den 10 mm Reaktor mit acht Webnetzen aus der CFD-Simulation.	166
Abbildung 6.52:	Fluidgeschwindigkeiten in einer Schnittebene für den 10 mm Reaktor mit acht Webnetzen aus der CFD-Simulation. Links: <i>Row</i> . Rechts: <i>All45</i> . Strömungsrichtung: Links nach rechts.	167
Abbildung 6.53:	Geschwindigkeit des Fluids in zwei gedachten Linien durch eine äußere (links) und eine innere (rechts) Masche für den 10 mm Reaktor mit acht Webnetzen aus der CFD-Simulation.	168
Abbildung 6.54:	N_2O -Volumenanteile in einer Schnittebene für den 10 mm Reaktor mit acht Webnetzen aus der CFD-Simulation. Links: <i>Row</i> . Rechts: <i>All45</i> . Strömungsrichtung: Links nach rechts.	168
Abbildung 6.55:	N_2O -Volumenanteil in zwei gedachten Linien durch eine äußere (links) und eine innere (rechts) Masche für den 10 mm Reaktor mit acht Webnetzen aus der CFD-Simulation.	169
Abbildung 6.56:	Selektivitäten und Ammoniak-Umsatz gegen die Versuchszeit der drei Modellkatalysatoren. Links: A4-19 7 x 8 mm. Mitte: A4-20 9 x 6 mm. Rechts: A4-21 25 x 2 mm.	173

Abbildung 6.57:	Temperatur nach dem Katalysator gegen die Versuchszeit der drei Modellkatalysatoren. Links: A4-19 7 x 8 mm. Mitte: A4-20 9 x 6 mm. Rechts: A4-21 25 x 2 mm.	174
Abbildung 6.58:	Temperaturen des Fluids und des Katalysators in einer Schnittebene für alle drei Katalysatormodelle aus der CFD-Simulation. Oben links: 7 x 8 mm. Oben rechts: 9 x 6 mm. Unten Mitte: 25 x 2 mm. Strömungsrichtung: Links nach rechts. Skalierung für Fluidtemperatur optimiert.	175
Abbildung 6.59:	Temperaturen des Fluids und des Katalysators in einer Schnittebene für alle drei Katalysatormodelle aus der CFD-Simulation. Oben links: 7 x 8 mm. Oben rechts: 9 x 6 mm. Unten Mitte: 25 x 2 mm. Strömungsrichtung: Links nach rechts. Skalierung für Katalysatortemperatur optimiert.	176
Abbildung 6.60:	Temperaturen der Katalysatorvorder- und Rückseite für alle drei Katalysatormodelle aus der CFD-Simulation. Links: Vorderseite. Rechts: Rückseite. Von oben nach unten: 7 x 8 mm, 9 x 6 mm und 25 x 2 mm.	177
Abbildung 6.61:	Verlauf der Fluidtemperatur entlang einer gedachten Linie durch die Mitte der zentralen Bohrung der drei Modellkatalysatoren aus der CFD-Simulation.	178
Abbildung 6.62:	Geschwindigkeiten des Fluids in einer Schnittebene für alle drei Katalysatormodelle aus der CFD-Simulation. Oben links: 7 x 8 mm. Oben rechts: 9 x 6 mm. Unten Mitte: 25 x 2 mm. Strömungsrichtung: Links nach rechts.	179
Abbildung 6.63:	Verlauf der Strömungsgeschwindigkeit entlang einer gedachten Linie durch die Mitte der zentralen Bohrung der drei Modellkatalysatoren aus der CFD-Simulation.	179
Abbildung 6.64:	Verlauf der Volumenanteile von NH ₃ , NO und N ₂ O entlang einer gedachten Linie durch die Mitte der zentralen Bohrung der drei Modellkatalysatoren aus der CFD-Simulation.	180
Abbildung 6.65:	Ammoniakvolumenanteil in einer Schnittebene für alle drei Katalysatormodelle aus der CFD-Simulation. Oben links: 7 x 8 mm. Oben rechts: 9 x 6 mm. Unten Mitte: 25 x 2 mm. Strömungsrichtung: Links nach rechts.	181
Abbildung 6.66:	N ₂ O-Volumenanteil in einer Schnittebene für alle drei Katalysatormodelle aus der CFD-Simulation am Eingang der Bohrungen. Oben links: 7 x 8 mm. Oben rechts: 9 x 6 mm. Unten Mitte: 25 x 2 mm. Strömungsrichtung: Links nach rechts.	181
Abbildung 6.67:	Experimentelle (durchgehende Linie, nach 4 h Reaktionszeit) und CFD-Ergebnisse (gestrichelte Linie) des NH ₃ -Umsatzes bzw. der Selektivitäten.	182
Abbildung 7.1:	Schema der Anlagenkonfiguration in Ausbaustufe 1.	187
Abbildung 7.2:	Schema der Anlagenkonfiguration in Ausbaustufe 2.	188
Abbildung 7.3:	Schema der Anlagenkonfiguration in Ausbaustufe 3.	189
Abbildung 7.4:	Schema der Anlagenkonfiguration in Ausbaustufe 4.	190
Abbildung 9.1:	Fließbild der Ausbaustufe 1 der Versuchsanlage zur Ammoniakoxidation modifiziert nach [Hey2013].....	200
Abbildung 9.2:	Fließbild der Ausbaustufe 2 der Versuchsanlage zur Ammoniakoxidation.	201
Abbildung 9.3:	Fließbild der Ausbaustufe 3 der Versuchsanlage zur Ammoniakoxidation.	202
Abbildung 9.4:	Fließbild der Ausbaustufe 4 der Versuchsanlage zur Ammoniakoxidation in Anlehnung an [Sch2017].....	203
Abbildung 9.5:	Rohdaten zu Versuch A1-1.....	213

Abbildung 9.6:	Rohdaten zu Versuch A1-2.	213
Abbildung 9.7:	Rohdaten zu Versuch A1-3.	213
Abbildung 9.8:	Rohdaten zu Versuch A1-4.	214
Abbildung 9.9:	Rohdaten zu Versuch A1-5.	214
Abbildung 9.10:	Rohdaten zu Versuch A1-6.	214
Abbildung 9.11:	Rohdaten zu Versuch A1-7.	215
Abbildung 9.12:	Rohdaten zu Versuch A1-8.	215
Abbildung 9.13:	Rohdaten zu Versuch A2-1.	216
Abbildung 9.14:	Rohdaten zu Versuch A2-2.	216
Abbildung 9.15:	Rohdaten zu Versuch A2-3.	216
Abbildung 9.16:	Rohdaten zu Versuch A3-1.	217
Abbildung 9.17:	Rohdaten zu Versuch A3-2.	217
Abbildung 9.18:	Rohdaten zu Versuch A3-3.	217
Abbildung 9.19:	Rohdaten zu Versuch A3-4.	218
Abbildung 9.20:	Rohdaten zu Versuch A3-5.	218
Abbildung 9.21:	Rohdaten zu Versuch A4-1.	219
Abbildung 9.22:	Rohdaten zu Versuch A4-2.	219
Abbildung 9.23:	Rohdaten zu Versuch A4-3.	219
Abbildung 9.24:	Rohdaten zu Versuch A4-4.	220
Abbildung 9.25:	Rohdaten zu Versuch A4-5.	220
Abbildung 9.26:	Rohdaten zu Versuch A4-6.	220
Abbildung 9.27:	Rohdaten zu Versuch A4-7.	221
Abbildung 9.28:	Rohdaten zu Versuch A4-8.	221
Abbildung 9.29:	Rohdaten zu Versuch A4-9.	221
Abbildung 9.30:	Rohdaten zu Versuch A4-10.	222
Abbildung 9.31:	Rohdaten zu Versuch A4-11.	222
Abbildung 9.32:	Rohdaten zu Versuch A4-12.	222
Abbildung 9.33:	Rohdaten zu Versuch A4-13.	223
Abbildung 9.34:	Rohdaten zu Versuch A4-14.	223
Abbildung 9.35:	Rohdaten zu Versuch A4-15.	223
Abbildung 9.36:	Rohdaten zu Versuch A4-16.	224
Abbildung 9.37:	Rohdaten zu Versuch A4-17.	224
Abbildung 9.38:	Rohdaten zu Versuch A4-18.	224
Abbildung 9.39:	Rohdaten zu Versuch A4-19.	225
Abbildung 9.40:	Rohdaten zu Versuch A4-20.	225
Abbildung 9.41:	Rohdaten zu Versuch A4-21.	225

Abbildung 9.42:	NH ₃ -Volumenanteile in einer Schnittebene für den 10 und den 30 mm Reaktor mit je einem Webnetz aus der CFD-Simulation. Links: 10 mm Reaktor. Rechts: 30 mm Reaktor. Strömungsrichtung: Links nach rechts.....	226
Abbildung 9.43:	NO-Volumenanteile in einer Schnittebene für den 10 und den 30 mm Reaktor mit je einem Webnetz aus der CFD-Simulation. Links: 10 mm Reaktor. Rechts: 30 mm Reaktor. Strömungsrichtung: Links nach rechts.....	226

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

M. Sc. Thomas Heydt



Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass die vorliegende elektronische Version meiner Dissertation identisch mit der vorliegenden schriftlichen Fassung ist.

M. Sc. Thomas Heydt



LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN

Name: Thomas Heydt
Anschrift: Im Schecken 33
64342 Seeheim-Jugenheim
Geburtsdatum: 07.12.1987
Geburtsort: Darmstadt

SCHULISCHE AUSBILDUNG

Sep. 1994 bis Juli 1998 Besuch der Grundschule Schillerschule in Griesheim
Sep. 1998 bis Juni 2007 Besuch des Ludwig-Georgs-Gymnasiums in Darmstadt

STUDIUM

Okt. 2008 bis Nov. 2013 Chemiestudium an der TU Darmstadt
Abschluss als „M. Sc.“
Mai 2011 bis Juli 2011 Bachelor-Thesis
am Ernst-Berl-Institut für Makromolekulare und Technische
Chemie der TU Darmstadt
Arbeitskreis: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Titel: „*Untersuchungen zur Defunktionalisierung von Mo/V/W-
Mischoxidkatalysatoren*“
Mai 2013 bis Nov. 2013 Master-Thesis
am Ernst-Berl-Institut für Makromolekulare und Technische
Chemie der TU Darmstadt
Arbeitskreis: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Titel: „*Entwicklung und Aufbau einer Mini-Plant zur Untersuchung
der NH₃-Oxidation an Pt-Netzen*“
Jan. 2014 bis Juni 2018 Promotion
am Ernst-Berl-Institut für Makromolekulare und Technische
Chemie der TU Darmstadt
Arbeitskreis: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

TÄTIGKEITEN

Jan. 2014 bis Okt. 2017 Wissenschaftlicher Mitarbeiter
am Ernst-Berl-Institut für Makromolekulare und Technische
Chemie der TU Darmstadt
Arbeitskreis: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel &
Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. B. J. M. Etzold
Seit Dez. 2017 Chemiker bei BASF SE in Ludwigshafen am Rhein

Seeheim, den 24.04.2018

Thomas Heydt, M. Sc.

